



IPICYT

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE BISMUTO Y
SU APLICACIÓN EN LA REMEDIACIÓN DE AGUA CONTAMINADA**

Tesis que presenta:

Ingmar Orta Flores

Para obtener el grado de:

Maestro en Nanociencias y Materiales

Directores de tesis:

Dr. Miguel Avalos Borja

Codirector de tesis:

Dr. José René Rangel Méndez

San Luis Potosí, S.L.P., Marzo de 2020



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “Síntesis y caracterización de materiales de bismuto y su aplicación en la remediación de agua contaminada” presentada para obtener el Grado de Maestro(a) en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Ingmar Orta Flores** y aprobada el **20 de Marzo de 2020** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Miguel Ávalos Borja

Director de la tesis

Dr. José René Rangel Méndez

Codirector de la tesis

Dr. Ignacio G. Becerril Juárez

Miembro del Comité Tutorial

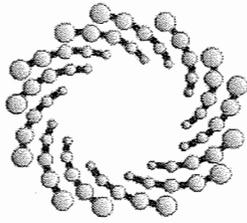


Créditos institucionales

Esta tesis fue elaborada gracias al apoyo brindado por el Laboratorio Nacional de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología de la División de Materiales Avanzados y el Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental de la división de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Miguel Ávalos Borja y codirección del Dr. José René Rangel Méndez.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACyT-692095) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

El autor de esta tesis recibió recursos financieros por parte de la División de Materiales Avanzados y de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. para la compra de reactivos y la realización de experimentos para esta investigación.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 056 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 10 días del mes de junio del año 2020, se reunió a las 10:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Miguel Avalos Borja	Presidente	IPICYT
Dr. José René Rangel Méndez	Secretario	IPICYT
Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Ingmar Orta Flores

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis y caracterización de compuestos de bismuto y su aplicación en la remediación de agua contaminada

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José René Rangel Méndez
Dr. Miguel Avalos Borja

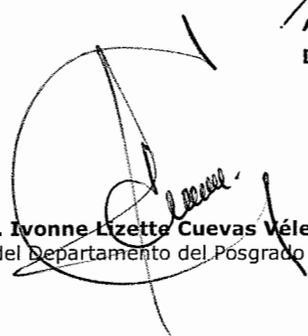
El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 12:45 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 10 días del mes de junio de 2020.


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dedicatoria

A mis padres, Ingmar y Delma, que desde un inicio fueron las primeras personas en apoyarme en mis proyectos de vida dándome consejo y ánimo en los momentos de dificultad.

A mi hermano, Ingram, por todos los momentos de compañía, diversión y nostalgia.

A mis abuelos, Irene y José, que siempre estuvieron pendientes de mi en todo momento dándome su bendición y preocupándose por mí a pesar de la distancia que nos separa.

A mis abuelos, Alejandro y Francisca, por ser las personas más importantes que siempre me tendieron su mano para seguir adelante en todo momento, apoyando mis decisiones.

A mis mejores amigos, Roy, Gil, Emilio, Memo y Mario, por su inmensa amistad y apoyo incondicional en todo momento, por esas partidas de ajedrez, las conversaciones y juegos de Risk y Smash.

A todos, les doy mi más reconocimiento y mi gratitud.

“El éxito no es lo definitivo, el fracaso no es fatal; lo que cuenta es el coraje para continuar”

-Winston Churchill

Agradecimientos

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. (IPICyT), en especial a la División de Materiales Avanzados y a la División de Ciencias Ambientales por la infraestructura facilitada para la realización de este trabajo.

Al CONACyT por la beca No. 692095 otorgada durante el periodo 2017-2019.

Al Laboratorio Nacional de Investigadores en Nanociencias y Nanotecnología, por el uso de su equipo e instalaciones que fueron parte importante en el desarrollo de este trabajo.

Al Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Medica y Ambiental y al Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología por la facilitación del uso de sus instalaciones en la realización del presente trabajo.

Al Dr. Miguel Ávalos Borja por sus valiosos consejos y tutela, sobre todo por sus enseñanzas de cristalografía y microscopía electrónica que al final me ayudaron a desarrollar mi trabajo, por las clases impartidas y el conocimiento brindado.

A mi co-director, el Dr. José René Rangel Méndez por sus valiosos comentarios durante su participación como codirector.

A mi asesor, el Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez por su gran ayuda, apoyo y tutela durante todo el tiempo de realización de esta investigación.

A los técnicos académicos de la División de Materiales Avanzados en IPICyT, el Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra y a la Mtra. Ana Iris Peña Maldonado por su apoyo en el manejo de los equipos de microscopía electrónica.

A los técnicos académicos de la División de Ciencias Ambientales en IPICyT a la I.Q. María Guadalupe Ortega Salazar y a la I.Q. Ma. Del Carmen Rocha Medina por todo su apoyo técnico.

Al Dr. Vicente Rodríguez González y a la Dra. Mariana Hinojosa Reyes por el préstamo y uso de los equipos de Fisorción de N₂ y FT-IR del laboratorio de catálisis heterogénea.

A mis amigos del grupo de laboratorio de arco eléctrico, Margarita y Fernando, y del grupo de cristalografía, Adriana, Nacho y Caro, por sus consejos, apoyo y amistad.

Contenido

Constancia de aprobación	¡Error! Marcador no definido.
Créditos institucionales	3
Acta de examen de grado	¡Error! Marcador no definido.
Lista de Tablas	11
Lista de Figuras	12
Lista de Siglas	15
Lista de Abreviaturas	15
Lista de fórmulas químicas	16
Lista de Símbolos	17
Resumen	18
Abstract	19
Introducción	20
Capítulo 1.- Antecedentes	1
1.1- Situación actual de la contaminación del agua en el mundo y en México	1
1.2.- Antecedentes del Arsénico.....	2
1.2.1.- Química del arsénico	2
1.2.2.-Arsenico en el medio ambiente	2
1.2.3.- Especiación del arsénico	3
1.2.3.1.- Arsenatos.....	4
1.2.3.2.- Arsenitos.....	5
1.2.4.- Normatividad internacional para el arsénico	6
1.2.5.- Implicaciones de Arsénico en la salud	7
1.4.- Ocurrencia de arsénico en el mundo.....	8
1.4.1- Ambientes oxidantes: México, Chile y Argentina	8
1.4.1.1- Situación de contaminación por arsénico en México	8
1.5.- Métodos de remoción de contaminantes.....	9
1.6.- Adsorción	11
1.6.1.- Factores que afectan la adsorción	12
1.6.2.- Tipos de adsorción.....	12
1.6.2.1.- Adsorción física (fisorción)	12
1.6.2.1.- Adsorción química (quimisorción)	13
1.6.3.- Mecanismos de adsorción	13

1.6.4.- Teoría de modelos de isothermas	14
1.6.4.1.- Isotherma de Langmuir	15
1.6.4.2.- Isotherma de Freundlich	16
1.7.-Materiales adsorbentes	16
1.7.1.- Aplicación de nanomateriales en la remediación de agua	17
1.7.2.- Bismuto	18
1.7.3.- Compuestos de bismuto como material adsorbente	19
1.9.- Técnicas de caracterización de materiales adsorbentes	20
1.9.1.- Difracción de rayos X (XRD)	20
1.9.1.1.- Refinamiento por el método Rietveld	21
1.9.2.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	21
1.9.3.- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	23
1.9.4.- Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS)	24
1.9.5.- Espectroscopía RAMAN	25
1.9.6.- Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)25	
1.9.7.- Fisisorción de Nitrógeno	26
1.9.7.1.- Teoría BET (Brunauer-Emmett-Teller).....	26
1.9.8.- Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	27
1.9.9.- Valoración potenciométrica	28
Capítulo 2. Descripción del problema.....	29
2.1.- Justificación.....	29
2.2.- Hipótesis.....	30
2.3.- Objetivo general	30
2.4.- Objetivos específicos	30
Capítulo 3. Materiales, sustancias e instrumentación.....	31
3.1.- Síntesis de compuestos de bismuto	31
3.2.- Reactivos y soluciones	31
3.3.- Equipo analítico.....	31
3.4.- Software de investigación y procesamiento de datos.....	32
Capítulo 4. Metodología experimental.	33
4.1.- Rutas de síntesis de compuestos de BiOCl hidroxilados	33
4.2.- Caracterización por difracción de rayos X	34
4.3.- Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	34

4.4.- Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM)	34
4.5.- Caracterización por espectrometría de infrarrojo FT-IR	34
4.6.- Caracterización por espectrometría Raman	35
4.7.- Caracterización por fisisorción de nitrógeno.....	35
4.8.- Determinación del punto de carga cero (PZC)	36
4.9.- Experimentos de adsorción de arsénico.....	37
4.10.- Experimentos para medir el efecto del pH inicial.....	37
Capítulo 5. Resultados y discusión.....	39
5.1.- Caracterización fisicoquímica de propiedades superficiales	39
5.1.1.- Difracción de rayos X.....	39
5.1.1.1.- Muestras elaboradas con HCl.....	39
5.1.1.1.1.-Refinamiento por el método Rietveld.....	43
5.1.1.2.- Muestras elaboradas con HNO ₃	44
5.1.2.- Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis químico EDS	47
5.1.2.1.- Muestras elaboradas con HCl.....	47
5.1.2.2.- Muestras elaboradas HNO ₃	49
5.1.3.- Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM)	53
5.1.3.1- Muestra Cl-R-A	53
5.1.3.2.- Muestras elaboradas con HNO ₃	55
5.1.4.- Caracterización por espectroscopía de Infrarrojo FT-IR	57
5.1.4.1.- Análisis químico de las muestras elaboradas con HCl	57
5.1.4.2.- Análisis químico de las muestras elaboradas con HNO ₃	58
5.1.5.- Caracterización por espectroscopía Raman	60
5.1.5.1.- Muestras elaboradas con HCl.....	60
5.1.5.2.- Muestras elaboradas con HNO ₃	60
5.1.6.- Caracterización por fisisorción de nitrógeno	61
5.2.- Adsorción de As(V) sobre BiOCl(OH)	63
5.2.1.- Determinación del punto de carga cero (PCC) y distribución de carga superficial	63
5.2.2.- Isotermas de adsorción de As(V)	64
5.2.3.- Cinética de adsorción.....	66
5.2.4.- Efecto del pH.....	67
5.3 Caracterización postadsorción	68

5.4.- Mecanismo de adsorción de la muestra CI-R-A	69
5.5.- Comparación de materiales adsorbentes	71
Capítulo 6. Conclusiones.....	73
Perspectivas.....	74
Referencias	75

Lista de Tablas

Tabla 1. Características físicas y químicas del arsénico.....	2
Tabla 2. Concentraciones límite permisibles de As en agua de diferentes organizaciones y países.	6
Tabla 3. Técnicas empleadas para la remoción de contaminantes y su descripción.	9
Tabla 4. Ventajas y desventajas de las técnicas de remoción de As.	10
Tabla 5. Características de la adsorción física y química.	13
Tabla 6. Características físicas y químicas del bismuto.....	19
Tabla 7. Listado de reactivos utilizados y sus características.....	31
Tabla 8. Listado de instrumentación y equipo analítico utilizado.	31
Tabla 9. Listado de software de análisis utilizado.	32
Tabla 10. Comparativa de parámetros de refinamientos Rietveld para las muestras elaboradas con HCl.....	43
Tabla 11. Comparativa de tamaños de cristalito de las muestras elaboradas con HCl.	44
Tabla 12. Comparativa de tamaños de cristalito de las muestras elaboradas con HNO ₃	46
Tabla 13. Análisis químico de las muestras elaboradas con HCl.....	49
Tabla 14. Análisis químico de las muestras elaboradas con HNO ₃	53
Tabla 15. Valores de área superficial de las muestras Cl-R-A y N-G-A.....	63
Tabla 16. Parámetros y constantes de los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich para la muestra adsorbente Cl-R-A.	65
Tabla 17. Estudio comparativo de diferentes materiales adsorbentes de As(V) a T=25 °C.....	72

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama de Pourbaix para el sistema As-agua. Concentración de As: 0.1M. T = 25°C [11].	4
Figura 2. Diagrama de especiación de arsenatos en función del pH.	5
Figura 3. Diagrama de especiación de arsenitos en función del pH.	6
Figura 4. Lesiones cutáneas por el consumo y exposición a altas concentraciones de As.	7
Figura 5. Esquema del fenómeno de adsorción líquido-sólido.	12
Figura 6. Interacciones de un haz de electrones incidentes sobre una muestra.	22
Figura 7. Elementos y componentes generales de un microscopio electrónico de barrido.	23
Figura 8. Elementos y componentes generales de un microscopio electrónico de transmisión.	24
Figura 9. Elementos y componentes del espectrómetro de emisión atómica.	27
Figura 10. Tabla de las distintas rutas de síntesis en la elaboración de compuestos de Bi y su respectiva identificación.	33
Figura 11. Difractogramas de rayos X de las muestras Cl-R-A, Cl-G-A, Cl-R-H y Cl-G-H.	39
Figura 12. Comparativa del difractograma de la muestra Cl-R-A con las fases daubreita, Bi ₂ O ₃ y bismuto cúbico.	40
Figura 13. Comparativa del difractograma de la muestra Cl-G-H con las fases bismocrita, Bi ₂ O ₃ y bismuto cúbico.	41
Figura 14. Celdas unitarias de las fases bismocrita (izquierda) y daubreita (derecha).	42
Figura 15. Celdas unitarias de las fases Bi ₂ O ₃ (izquierda) y bismuto cúbico (derecha).	42
Figura 16. Gráfica del difractograma experimental de la muestra Cl-R-A (línea roja), el ajuste por refinamiento Rietveld (línea azul) y la diferencia de ajuste (línea negra).	43
Figura 17. Difractogramas de rayos X de las muestras N-R-A, N-G-A, N-R-H y N-G-H.	45
Figura 18. Comparativa de la muestra N-G-A y la fase Bi ₆ (NO ₃) ₄ (OH) ₂ O ₆ ·2H ₂ O (PDF: 00-028-0654).	46

Figura 19. Micrografías SEM obtenidas con electrones secundarios de las muestras A) Cl-R-A, B) Cl-R-H, C) Cl-G-A y D) Cl-G-H.....	48
Figura 20. Espectros EDS de las muestras elaboradas con HCl.....	49
Figura 21. Micrografías SEM obtenidas con electrones secundarios de las muestras A) Cl-R-A, B) Cl-R-H, C) Cl-G-A y D) Cl-G-H.....	51
Figura 22. Espectros EDS de las muestras elaboradas con HNO ₃	52
Figura 23. A) Micrografía TEM en campo claro de partículas del material Cl-R-A. B) y C) Micrografías de acercamiento de los puntos indicados en círculo. D) Difracción de electrones del material Cl-R-A.....	54
Figura 24. A) Micrografía TEM en campo claro del material Cl-R-A. B) y C) Micrografía de la partícula aislada y su acercamiento en alta resolución. D) y E) Micrografía de la partícula indicada y su acercamiento en alta resolución. F) Transformada de Fourier de D).....	55
Figura 25. Micrografías de TEM adquiridas en campo claro de las muestras A) N-R-A, B) N-R-H, C) N-G-A y D) N-G-H.....	56
Figura 26. Espectros FT-IR de las muestras Cl-R-A, Cl-G-A, Cl-R-H y Cl-G-H....	57
Figura 27. Espectro FT-IR de las muestras N-R-A y N-G-A.	58
Figura 28. Espectro FT-IR de las muestras N-R-H y N-G-H.....	59
Figura 29. Espectros Raman de las muestras Cl-R-A, Cl-G-A, Cl-R-H y Cl-G-H. Izquierda: vista general. Derecha: acercamiento de la región 100-300 cm ⁻¹	60
Figura 30. Espectros Raman de las muestras N-R-A, N-G-A, N-R-H y N-G-H. Izquierda: vista general. Derecha: acercamiento de la región 100-300 cm ⁻¹	61
Figura 31. Grafica de adsorción de N ₂ sobre Cl-R-A.	62
Figura 32. Grafica de adsorción de N ₂ sobre N-G-A.....	62
Figura 33. Distribución de carga superficial del material Cl-R-A.....	64
Figura 34. Isotermas de adsorción de As(V) ajustada con las isotermas de Langmuir y Freundlich para la muestra Cl-R-A a pH=7 y 25 °C.....	65
Figura 35. Cinética de adsorción de As(V) sobre 8 mg de muestra Cl-R-A a una concentración inicial de 5 mg L ⁻¹ , pH=7 y 25 °C.....	66
Figura 36. Efecto del pH inicial en la adsorción de As(V) sobre el material Cl-R-A. Concentración inicial de As(V) 8 mg L ⁻¹ y 25 °C.....	67
Figura 37. Espectros FT-IR de postadsorción de As(V) para el material Cl-R-A..	68
Figura 38. Espectros Raman de postadsorción de As(V) para el material Cl-R-A.	69
Figura 39. Estructura cristalina de la daubreita (BiOCl _x (OH) _{1-x}).....	70

Figura 40. Mecanismo de adsorción de As(V) sobre el material CI-R-A..... 71

Lista de Acrónimos

BET	Brunauer-Emmett-Teller (Área superficial)
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopía de energía dispersiva)
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
HCl	Ácido clorhídrico
HNO₃	Ácido nítrico
ICDD	International Centre for Diffraction Data (Centro Internacional de Información de Difracción)
PCC	Punto de Carga Cero
PDF	Powder Diffraction File (Archivo de Difracción de Polvos)
rpm	Revoluciones por minuto
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Barrido)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Transmisión)
u.a.	Unidades arbitrarias
UNICEF	Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia
USEPA	United States Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos)
WHO	World Health Organization (Organización Mundial de la Salud)
XRD	X-Ray Diffraction (Difracción de rayos X)

Lista de Abreviaturas

Å	Angstrom
As	Arsénico
As(III)	Arsénico trivalente
As(V)	Arsénico pentavalente
cm⁻¹	Número de onda
Eh	Potencial oxido-reducción
eV	Electronvoltio
g	Gramos
hr	Hora(s)
K	Grados Kelvin
KeV	Kilo electronvoltio
L	Litro

m	Metro(s)
M	Molar
mg	Miligramos
min	Minutos
mL	Mililitro
N₂	Nitrógeno diatómico
nm	Nanómetro(s) = 10 ⁻⁹
pH	Potencial de hidrógeno
pm	Picómetro(s) = 10 ⁻¹²
ppm	Partes por millón = mg L ⁻¹
s	Segundos
°C	Grados centígrados
µg	Microgramo(s) = 10 ⁻⁶
µm	Micrómetro(s) = 10 ⁻⁶

Lista de fórmulas químicas

As	Arsénico
Bi	Bismuto
Bi(NO₃)₃	Nitrato de bismuto
Bi₂O₃	Óxido de bismuto
BiOCl	Bismoclita
BiOCl_{0.5}(OH)_{0.5}	Daubreita
H₂O	Agua
HCl	Ácido clorhídrico
HNO₃	Ácido nítrico
N	Nitrógeno
N₂	Nitrógeno diatómico
NaH₂AsO₄ 7H₂O	Arsenato de sodio pentahidratado
NH₄OH	Hidróxido de amonio
O	Oxígeno

Lista de Símbolos

Símbolo	Descripción	Unidades
C_0	Concentración inicial	mgL^{-1}
C_e	Concentración en equilibrio en fase líquida	mgL^{-1}
d_{hkl}	Espaciado entre planos de la red atómica	nm
K_F	Constante de Freundlich	$(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$
K_L	Constante de Langmuir	Lmg^{-1}
M	Masa	g
n	Factor de intensidad en isothermas de Freundlich	-
P	Presión	atm
P/P_0	Presión relativa	-
P_0	Presión de saturación a determinada temperatura	atm
q_e	Capacidad de adsorción en equilibrio	mg g^{-1}
Q_{\max}	Capacidad máxima de adsorción	mg g^{-1}
R	Constante de los gases ideales	$\text{cm}^3 \text{ atm/mol K}$
T	Temperatura absoluta	K
T_0	Temperatura estándar (273.15 K)	K
V	Volumen	L o m^3
λ	Longitud de onda	nm
θ	Angulo entre haz incidente y planos atómicos	°

Resumen

Síntesis y caracterización de materiales de bismuto para la remediación de agua contaminada

Hoy en día, actividades a nivel industrial como la minería, obtención y quema de combustibles fósiles, la producción de fertilizantes u aditivos en la industria agrícola, entre otros, lleva a que la concentración de arsénico en el agua aumente gradualmente con el paso del tiempo, siendo una consecuencia contraproducente cuando esta se consume diariamente. Debido a esto, las normas que establecen el límite máximo permisible de concentración de arsénico (OMS: 0.010 mg/L; NOM-127-SSA1-1994, México: 0.025 mg/L) son excedidos en diferentes regiones del mundo y esto ha afectado a millones de personas en el mundo. Localmente en México, en varios estados del país como Zacatecas, San Luis Potosí, Coahuila, etc., se han reportado altos niveles de arsénico en efluentes de agua contaminada. Por esta razón, se han desarrollado diferentes técnicas y materiales de modo que se puedan optimizar y mejorar los procesos de remoción de este contaminante buscando que sean más eficientes, de bajo costo y fáciles de emplear. En este estudio se sintetizaron compuestos de bismuto a partir de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ y usando diferentes ácidos. Por XRD se identificaron las fases bismocrita (BiOCl) y daubreita ($\text{BiOCl}_{0.5}(\text{OH})_{0.5}$) que poseen sistemas cristalinos tetragonales. En SEM y TEM se observaron partículas de forma laminar con un tamaño aproximado entre 100 y 150 nm. Por espectroscopía RAMAN y FTIR, se identificaron las interacciones entre diferentes elementos que constituyen los materiales. El compuesto con mayor porcentaje de fase daubreita fue evaluado en pruebas de adsorción de $\text{As}(\text{V})$ donde se realizaron isotermas, cinética y efecto de pH, en soluciones de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ como valor estándar, a temperatura ambiente (23°C) y a diferentes pH (de 5 a 9). Para este compuesto se registró una capacidad de adsorción $12.45 \text{ mg As}\cdot\text{L}^{-1}$ con un área superficial de $53.5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y con punto de carga cero a $\text{pH}=7.4$. El material fue capaz de remover cerca del 40% de $\text{As}(\text{V})$ durante los primeros 30 minutos después de haber sido expuesto. Dado estos resultados, se asume que los compuestos de bismuto con fase daubreita son potenciales materiales adsorbentes de $\text{As}(\text{V})$.

Palabras clave: Adsorción, arsénico, bismuto, daubreita, bismocrita.

Abstract

Synthesis and characterization of bismuth materials for remediation of contaminated water

Today, activities at the industrial level such as mining, obtaining and burning fossil fuels, production of fertilizers or additives in the agricultural industry, among others, lead to the concentration of arsenic in the water which gradually increases over time, being a counterproductive consequence when consumed daily. Due to this, the norms that establish the maximum allowed limit of arsenic concentration (WHO: 0.010 mg L⁻¹; NOM-127-SSA1-1994, Mexico: 0.025 mg L⁻¹) are exceeded in different regions of the world and this has affected millions of people in the world. Locally in Mexico, in several states of the country such as Zacatecas, San Luis Potosí, Coahuila, etc., high levels of arsenic have been reported in contaminated water effluents. For this reason, different techniques and materials have been developed so that the processes of removal of this contaminant can be optimized and improved looking for them to be more efficient, low cost and easy to handle. In this study bismuth compounds were synthesized from Bi(NO₃)₃ by using different acids. By XRD the daubreeite (BiOCl_{0.5}(OH)_{0.5}) and bismoclite (BiOCl) phases containing tetragonal crystalline systems were identified. In SEM and TEM, laminar-shaped particles with a specific size between 100 and 150 nm were observed. The interactions between different elements that specify the materials were identified by Raman and FTIR spectroscopy. The compound with the highest percentage of daubreeite phase was evaluated in adsorption tests of As(V) where isotherms, kinetics and pH effects were realized with 5 mg·L⁻¹ As(V) solutions as standard value, at ambient temperature (23 °C) and at different pH (ranging from 5 to 9). For this compound an adsorption capacity of 12.45 mg As·L⁻¹ is recorded with a surface area of 53.5 m²·g⁻¹ and with a zero charge point at pH = 7.4. This material was able to remove about 40% of As(V) during the first 30 minutes after being exposed. Given these results, these confirm that the bismuth compounds with daubreeite phases are As(V) adsorbent material compounds.

Keywords: *Adsorption, arsenic, bismuth, daubreeite, bismoclite.*

Introducción

Cantidades considerables de metales pesados se han descargado al medio ambiente desde el inicio de la industrialización. Consecuentemente, la concentración de metales tóxicos en ríos, lagos y océanos ha incrementado notablemente. El arsénico, en particular, ha sido identificado como uno de los contaminantes más tóxicos que causan severas enfermedades a la salud de los seres humanos, tales como arsenicosis, lesiones cutáneas, enfermedades cerebrovasculares, respiratorias y cáncer de piel [1].

Varios procesos fisicoquímicos se pueden emplear en la remoción de arsénico disuelto en soluciones acuosas. La adsorción es uno de los procesos más utilizados en la eliminación de metales pesados gracias a su bajo costo y alta eficiencia.

Los materiales nanoestructurados son aquellos que cuentan con al menos una dimensión en el intervalo de 1 a 100 nm. Gracias a su estructura atómica, estos materiales pueden ser clasificados como nanopartículas, nanofibras, nanotubos, materiales compuestos y superficies nanoestructuradas [2].

Los materiales nanoestructurados han sido de gran interés debido a sus excelentes características fisicoquímicas como propiedades mecánicas, magnéticas, ópticas, entre otras. Estos materiales tienen una amplia aplicación en sensores electroquímicos, catalizadores heterogéneos, dispositivos electrónicos y materiales compuestos. Además, los métodos de síntesis se han ido desarrollando y optimizando considerablemente permitiendo que estos materiales sean producidos en grandes cantidades.

La presencia de sitios activos hidroxil en la estructura del material adsorbente ha sido materia de estudio en la remoción de metales tóxicos presentes en solución acuosa mediante el proceso de adsorción. La hidroxilación permite modificar la superficie de algunos materiales, introduciendo grupos funcionales OH dentro de su composición mediante soluciones reductoras y/o agentes oxidantes [3, 4]. De esta manera, la superficie de las nanoestructuras es modificada adecuadamente para ser usada en una aplicación específica, como en el proceso de adsorción.

El objetivo general de este estudio es sintetizar y caracterizar física y químicamente compuestos de bismuto con grupos funcionales (OH) dentro de su composición química, así como estudiar su capacidad de adsorción de arsénico presente en soluciones acuosas.

Capítulo 1.- Antecedentes.

1.1- Situación actual de la contaminación del agua en el mundo y en México

La Organización de las Naciones Unidas (WHO) en el 2010 dio a conocer que el derecho al agua potable y el saneamiento de este es un derecho humano esencial para el pleno bienestar de la vida [5]. El derecho a tener agua potable y saludable posee validez individual para tener el agua necesaria, tanto el uso personal como domestico libre de microorganismos, sustancias químicas y materia que pudiera ser radioactiva que constituyen una amenaza para la salud humana. El agua que se consume ha de presentar un color, olor y sabor aceptables. En México, el derecho humano al agua se reconoció en febrero de 2012 y se establece en el cuarto artículo de nuestra constitución. En este apartado se menciona que: “toda persona tiene derecho al acceso, disposición y saneamiento de agua para consumo personal y domestico en forma suficiente, salubre, aceptable y asequible”.

El derecho de tener agua en óptimas condiciones implica que esta debe de pasar por procesos de descontaminación para su debido consumo. La descontaminación, específicamente del agua, se refiere a la eliminación (física, química o biológica) de cualquier agente cuya presencia o acumulación tiene efectos nocivos en el entorno actual, el bienestar y la salud de las personas. La magnitud de impacto depende generalmente por varios aspectos como, la cantidad de contaminante y la vía de ingreso.

Existen diferentes factores que provocan la contaminación del agua. Entre ellos las principales son: el vertido de desechos sin tratamiento, el vertido de desechos municipales (aguas residuales) sin tratar, el aumento en la temperatura del agua que ocasiona la disminución de oxígeno en su composición, le deforestación y erosión del suelo, el uso de pesticidas y fertilizantes y el vertido de desechos sólidos a los cuerpos de agua (extensiones superficiales o subterráneos de agua).

Entre los diversos metales pesados que se encuentran en las aguas residuales, la exposición a arsénico (As) muestran los efectos más peligrosos para gran parte del mundo ya que en más de 100 países se han detectado altas concentraciones de arsénico en aguas residuales y en agua subterránea como superficial [2].

1.2.- Antecedentes del Arsénico

1.2.1.- Química del arsénico

El arsénico es un elemento químico de color amarillizo o de gris metálico, es muy frágil e insoluble en agua. El olor del As es cercano al del azufre al aire y se oxida fácilmente al calentarse.

La Tabla 1 resume las propiedades físicas del As. El As posee varias aplicaciones industriales y agrícolas, entre las cuales, se usa principalmente como aditivo de pesticidas e insecticidas y como ingrediente activo de algunos fertilizantes. Por otro lado, el arsénico es utilizado como material semiconductor en láseres para transformar la electricidad en luz coherente [6].

Tabla 1. Características físicas y químicas del As.

Símbolo del elemento	As
Clasificación	Metaloides
Color	Gris
Estructura cristalina	Romboedrales
Densidad (a 293 K)	5.72 g/cm ³
Masa atómica	74.921
Numero atómico	33
Configuración electrónica	[As]4s ² 3d ¹⁰ 4p ³
Estados de oxidación	5, 3, 0, -3
Radio atómico	125 pm
Punto de fusión	817°C
Punto de ebullición	603 °C (sublimación)

El As se encuentra raramente en estado libre (con valencia 0). Comúnmente se encuentra a este elemento en combinación con hierro, oxígeno, y algunos sulfuros. Por su capacidad y afinidad química posee la capacidad de movilizarse en un gran rango de condiciones reductoras y oxidantes.

1.2.2.-Arsenico en el medio ambiente

El As es un elemento que se distribuye naturalmente en el ambiente. Suele aparecer en la litosfera en pequeñas concentraciones (cerca de 1.5 ppm) ocupando el puesto 52 en abundancia [7]. Este forma parte de aproximadamente 245 minerales entre ellos, arsenatos (60%), arsenuros, óxidos, silicatos (20%) y sulfuros y sales (20%) [8]. La mayoría de los minerales derivados del As se encuentran en

forma de pirita, calcopirita, esfalerita y galena. Por otro lado, existen concentraciones de As con azufre como por ejemplo As_2S_3 , AsS , FeAsS , entre otros.

1.2.3.- Especiación del arsénico

El As es hallado en aguas naturales como especie disuelta, se presenta comúnmente como oxianión en dos estados de oxidación, arsénico trivalente As(III) y arsénico pentavalente As(V), y menos común como As(0), As(-I) y As(-II) (con cargas 0, -1 y -2, respectivamente). Por lo general el As(III) se encuentra como H_3AsO_3 y sus correspondientes productos de disociación son H_4AsO_3^+ , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} . El As(V) se encuentra como H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación son H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} . El As(III) tanto como el As(V) poseen movilidad en el medio, pero el As(III) es más lábil y posee mayor toxicidad [9].

Los estados de oxidación del As y su movilidad se ven influenciados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox [Eh]) y el pH de las distintas regiones geográficas (Figura 1). Este elemento posee singularidad entre los metaloides pesados y elementos que forman oxianiones por la sensibilidad de movilizarse en rangos de pH distintivos de las aguas subterráneas (de 6.5 a 8.5). En condiciones oxidantes, el As(V) predomina sobre la As(III) y se encuentra como H_2AsO_4^- comúnmente en valores de pH inferiores a 6.9, mientras que en pH más alto, la especie dominante es HAsO_4^{2-} (con condiciones de alta acidez, la especie dominante sería H_3AsO_4 , mientras que por otro lado, con alta basicidad se encontraría la especie AsO_4^{3-}). En condiciones reductoras, con pH inferior a 9.2 las especies se mantendrán neutras [10].

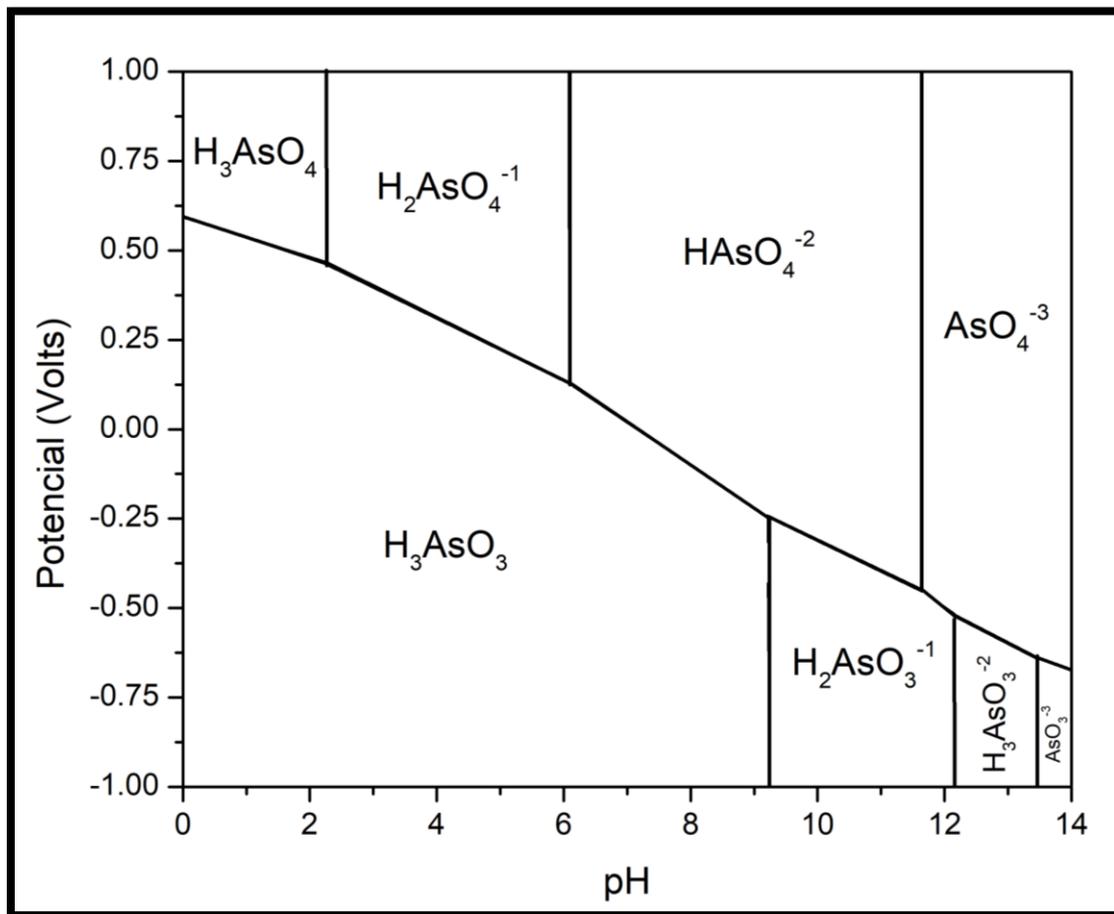


Figura 1. Diagrama de Pourbaix para el sistema As-agua. Concentración de As: 0.1M. T = 25°C [11].

1.2.3.1.- Arsenatos

El As en su estado de oxidación pentavalente (As(V)), forma el ácido arsenato, que posee similitud a los iones fosfato. La Figura 2 brinda información sobre la importancia de cada especie de arsenatos en función del pH. Para agua natural con un pH menor al neutro se manifiesta como la especie predominante. Para agua ligeramente alcalina es la principal especie [12].

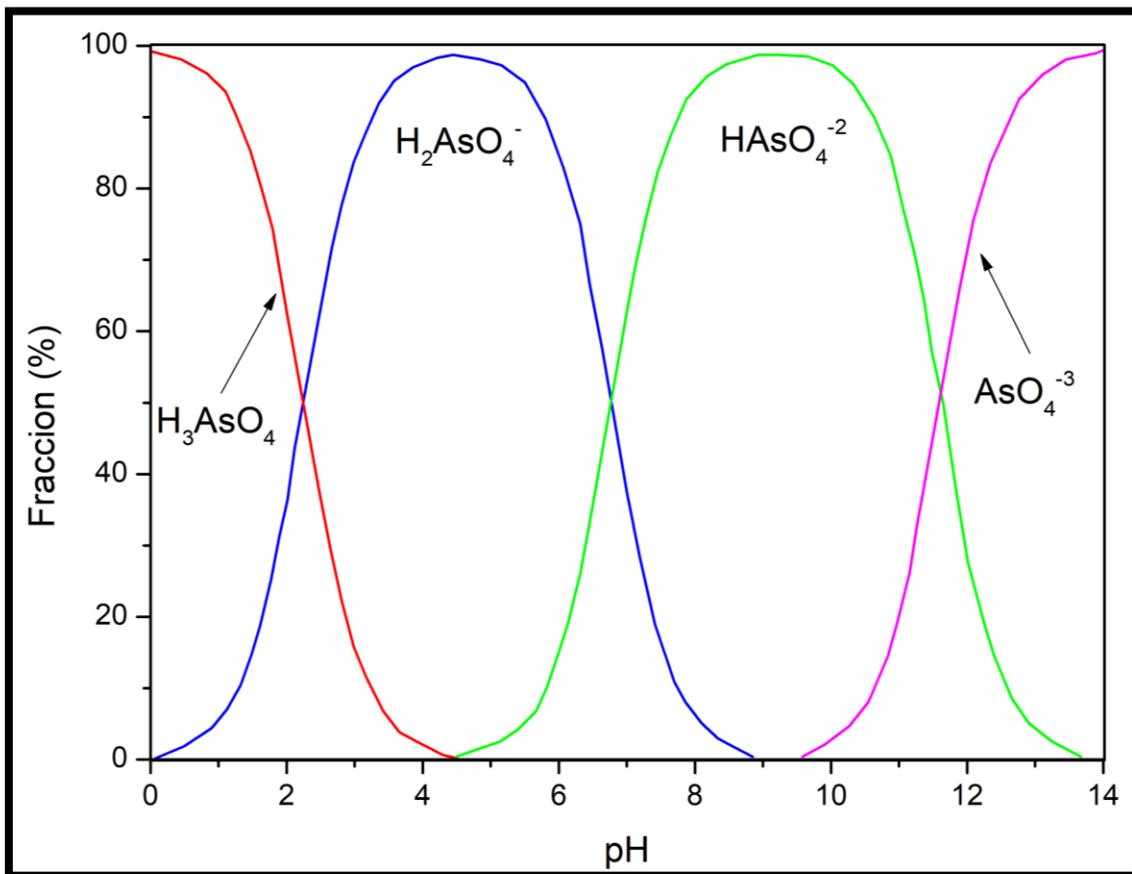


Figura 2. Diagrama de especiación de arsenatos en función del pH.

1.2.3.2.- Arsenitos

El As en su estado de oxidación trivalente (As(III)), forma el ácido arsenito. La Figura 3 detalla la información sobre la predominancia del arsenito en la mayoría de las aguas naturales. Su forma $H_2AsO_3^-$ es la principal especie en sistemas naturales con pH mayor a 9.3 [13].

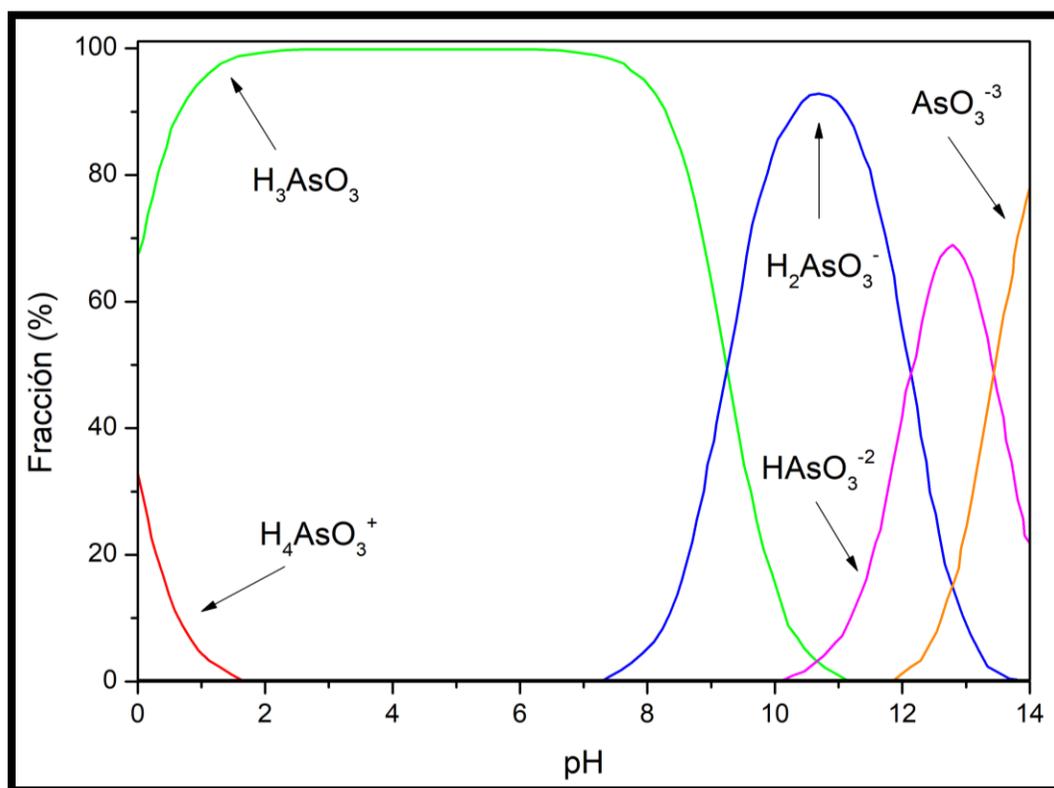


Figura 3. Diagrama de especiación de arsenitos en función del pH.

1.2.4.- Normatividad internacional para el arsénico

La OMS estableció una serie de indicadores y parámetros mínimos que permiten evaluar la calidad del agua para validar su consumo [14]. En México, la dependencia oficial encargada de monitorear la calidad del agua superficial (ríos, arroyos, lagunas, presas, lagos y zonas costeras) y subterránea (pozos) es la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) mediante una Red Nacional de Monitoreo. En la siguiente tabla se indican los diferentes valores estándar para el As establecidos por varias agencias reguladoras.

Tabla 2. Concentraciones límite permisibles de As en agua de diferentes organizaciones y países.

País / Organización	As mg L ⁻¹
OMS	0.010 [6]
México	0.025 [15]
EUA	0.010 [16]
Unión Europea	0.010 [17]
Chile	0.050 [18]
India	0.010 [19]

1.2.5.- Implicaciones de Arsénico en la salud

El As puede ser un elemento dañino para el cuerpo humano, no solo en concentraciones altas, donde su exposición causa efectos agudos que pueden llegar a ser peligrosas, a su vez la exposición en largos periodos de tiempo a bajas concentraciones de As (gracias a la ingesta de agua, por ejemplo) tiene como consecuencia efectos negativos para la salud como se muestra en la Figura 4 [20]. Por esta razón, la cantidad de As en las aguas superficiales (ríos, lagos, embalses, etc.) y aguas subterráneas (mantos acuíferos) son una de las principales amenazas para la salud.

Ingerir agua contaminada con As o respirar niveles bajos de especies inorgánicas durante mucho tiempo puede tener como consecuencia oscurecimiento de la piel y la aparición de pequeñas verrugas o granos en palmas de manos, en el torso y/o en las plantas de los pies. Cuando se entra en contacto con As inorgánico puede causar hinchazón y enrojecimiento en las zonas afectadas. En algunas investigaciones, se han descrito envenenamiento por As después de la exposición oral aproximada a 2 g [21], 8 g [22] y 21g [23]. Otros casos poseen resultados no fatales (con debido tratamiento, en algunos con secuelas neurológicas) donde se reportan dosis orales de 1 a 4 g [24] y de 8 a 16 [25]. También se han reportado intoxicaciones graves en neonatos después de estar expuestos a 0.7 mg de trióxido de As (As_2O_3) [26], de 9 a 14 mg [27] y hasta 2400 mg [6]. Otros reportes indican que la exposición oral continua a As durante periodos cortos de tiempo puede ser causa de algunas enfermedades crónicas. Agua con una concentración de 108 mg/L de As fue suficiente para el fallecimiento de 2 personas, el desarrollo de encefalopatía a 4 personas y síntomas gastrointestinales a otras 8 personas [28].



Figura 4. Lesiones cutáneas por el consumo y exposición a altas concentraciones de As.

1.4.- Ocurrencia de arsénico en el mundo

Se estima que en la actualidad unos treinta millones de personas han estado expuestas a agua contaminada con As, una cuarta parte de esa población presentan síntomas derivados de una exposición de periodos largos de tiempo en algunos países: Myanmar, India, Bangladesh, Nepal, Tailandia, Sudáfrica, Zimbabue, Inglaterra, Grecia, México, Canadá, entre otros [29]. Tanto el agua como el suelo son principales vías de exposición a As para los seres vivos y puede ocurrir tanto por ingesta [7], inhalación y/o contacto dérmico [30]. Una de las vías alternas que son determinantes en la exposición es el paso del As a la cadena trófica ya que el As se acumula en cultivos agrícolas ya sea vegetales y frutos que crecen en suelos contaminados [14]. Por otra parte, los organismos marinos muestran mayor concentración de As que los terrestres. Por esta razón, los alimentos de origen vegetal y animal presentan concentraciones de As relativamente bajas.

1.4.1- Ambientes oxidantes: México, Chile y Argentina

En aguas subterráneas, donde existen ambientes oxidantes, se favorece la movilización de As(V) a un pH superior a 7. Por debajo de pH=8.5, los arsenatos se adsorben fuertemente a los óxidos minerales o forma parte de la estructura mineral. En algunos países como México, Chile y Argentina se han reportado aguas subterráneas contaminadas con As en condiciones oxidantes [31].

1.4.1.1- Situación de contaminación por arsénico en México

En la región lagunera central norte de México existen reportes de problemas de As indican enfermedades de salud crónicas en su población. La región mencionada es árida y el agua del subsuelo es un recurso importante para el suministro de agua potable. El agua subterránea se considera oxidante con $\text{pH} \geq 7$. Del Razo et al. en 1990 [32] indicó que el rango de pH del agua subterránea en esa región rondaba desde 6.3 a 8.9. A su vez, se reportaron concentraciones de As en un rango de 8 a 624 $\mu\text{g L}^{-1}$. También se notificó ante autoridades que la mayoría del agua (mayor al 90%) proveniente del subsuelo predominaba el As(V). Rosado et al. en 1994 [33] determinó que la concentración promedio de As en agua potable en la región de Santa Ana era de 404 $\mu\text{g L}^{-1}$. En otras regiones se han identificado altas concentraciones de As en mantos acuíferos de Sonora. Reportes indican concentraciones con un rango desde 2 a 305 $\mu\text{g L}^{-1}$ en las ciudades de Hermosillo, Caborca, Magdalena, entre otros. Razo et al. en el 2004 indica que, en localidades de San Luis Potosí como Cerrito Blanco, Matehuala y Santa María de la Paz predominan las especies de As(V) en donde se hallan concentraciones desde 5800 a 7200 $\mu\text{g L}^{-1}$, concentraciones alarmantes y mucho mayores a las establecidas por las regulaciones internacionales establecidas.

1.5.- Métodos de remoción de contaminantes

En años recientes, las tecnologías que se han desarrollado para remover As de cuerpos de agua han presentado gran interés en el área de la investigación. Las técnicas más utilizadas para la remoción de As y sus derivados son: precipitación/coagulación química, intercambio iónico, filtración por membrana y adsorción. La tabla 3 proporciona una descripción resumida de las tecnologías mencionadas [34] y en la tabla 4 se anexan sus respectivas ventajas y desventajas de cada una.

Tabla 3. Técnicas empleadas para la remoción de contaminantes y su descripción.

Técnica	Descripción
Precipitación/ Coagulación	Se usan químicos para transformar As disuelto en un sólido insoluble que es precipitado (precipitación) o el As es adsorbido en otro sólido insoluble que es precipitado (coprecipitación). El sólido enriquecido con As es removido de la fase líquida por filtración. El pH del medio en este proceso influye en la eficiencia de remoción. Comúnmente los químicos utilizados son sales férricas, sulfato de manganeso o alumbre [35], [36].
Oxidación	As(III) es oxidado a As(V) por químicos oxidantes a través de aire/oxígeno puro, fotoquímica u oxidación microbológica. Comúnmente los químicos oxidantes utilizados son ozono, cloro, hipoclorito de sodio, dióxido de cloro, permanganato de potasio y peróxido de hidrógeno.
Adsorción	Concentración de solutos en la superficie de adsorbentes, donde se reduce su concentración de la fase líquida. Los adsorbentes usualmente se comprimen en una columna. El agua contaminada por As pasa a través de la columna donde los contaminantes son adsorbidos. Los adsorbentes convencionalmente usados son comerciales y de bajo costo [35], [37], [38].
Intercambio de iones	El intercambio de iones se lleva a cabo electrostáticamente en la superficie de un sólido con iones de carga similar en una solución. Los materiales usados son comprimidos en columnas. Al igual que adsorción, el agua contaminada por As pasa por la columna donde se remueve los iones [39]–[41].
Filtración por membrana	Separa contaminantes del agua que pasan a través de una barrera semipermeable o membrana. La membrana permite el paso a algunos constituyentes mientras bloquea otros. Los tipos de membrana incluyen microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y osmosis inversa (RO) [42]–[44].

Tabla 4. Ventajas y desventajas de las técnicas de remoción de As.

Técnica	Ventajas	Desventajas	Remoción (%)	Costos relativos
Oxidación/precipitación				
Oxidación en aire [34]	Proceso simple; remoción de As <i>in situ</i> ; se oxidan otros constituyentes orgánicos presentes en agua.	Proceso lento Principalmente remueve As(V) y acelera el proceso de oxidación.	-	Bajo
Oxidación química [34]	Se oxidan otras impurezas y elimina bacterias; proceso simple y rápido; masa residual mínima.	Se necesita control eficiente del pH y se necesita efectuar oxidación.	-	Medio
Coagulación/electrocoagulación/coprecipitación				
Coagulación de alumbre [42]	Los químicos utilizados son durables; simple de operar; efectivo en un amplio rango de pH.	Producen sedimentos tóxicos; remoción de As bajo; se requiere peroxidación.	20-90	Bajo
Coagulación de hierro [45]	Los químicos utilizados son muy comunes; más eficiente que la coagulación de alumbre.	Remoción media de As(III); se necesita filtración.	60-90	Bajo
Ablandamiento o de cal [46]	Los químicos utilizados están disponibles comercialmente a un bajo costo.	La eficiencia depende de los iones sulfato; hay reajuste de pH; a veces se necesita un tratamiento secundario.	-	-
Filtración por membrana				
Nanofiltración [43]	Alta eficiencia de remoción.	Necesita equipo sofisticado, alto costo.	95	Alto

Técnica	Ventajas	Desventajas	Remoción (%)	Costos relativos
Osmosis inversa [47]	No se producen desperdicios tóxicos.	Tecnología sofisticada y mantenimiento de alto costo, el agua resultante necesita postratamiento.	≥90	Alto
Sorción e intercambio de iones				
Carbón activado / adsorbentes de bajo costo [48]	Técnica disponible, fácil operación, eficaz para tratamiento de agua local.	Necesita reemplazos después de cierto tiempo.	≥90	Bajo
Resina de intercambio iónico [39]	Independiente del pH, se necesita una resina específica para remover As.	Tecnología sofisticada, la regeneración del adsorbente crea desperdicios, As(III) difícil de remover, poca vida útil de resinas.	≥90	Alto

De las técnicas y tecnologías discutidas anteriormente, la técnica de adsorción es considerada la mejor técnica para el tratamiento de cuerpos de agua contaminados debido a su conveniencia, diseño, rentabilidad y eficiencia, además de contar con un amplio rango de materiales que se pueden utilizar como adsorbentes [34].

1.6.- Adsorción

Adsorción se define como el proceso de retención de átomos, moléculas o iones de sólidos disueltos, líquidos o gases sobre la superficie de un material que posee sitios activos [49]. El fenómeno se observa debido a la presencia de fuerzas moleculares no estables que están presentes en cualquier sólido poroso. Cuando un adsorbente poroso está en contacto con una solución, este tiende a acumular adsorbidos en forma de iones, moléculas, gases o vapor para estabilizar las fuerzas superficiales [5] y formar una capa. En el caso de la adsorción en fase líquida; los átomos, moléculas o iones presentes en un líquido pueden difundirse dentro de la superficie del sólido en el que se anclan y retenerse por medio de fuerzas intermoleculares. Para el diseño de procesos de adsorción, es esencial optimizar la relación de adsorbentes-adsorbidos y la capacidad de adsorción de los contaminantes objetivo a una temperatura constante y pH para un rango fijo de concentración de adsorbido.

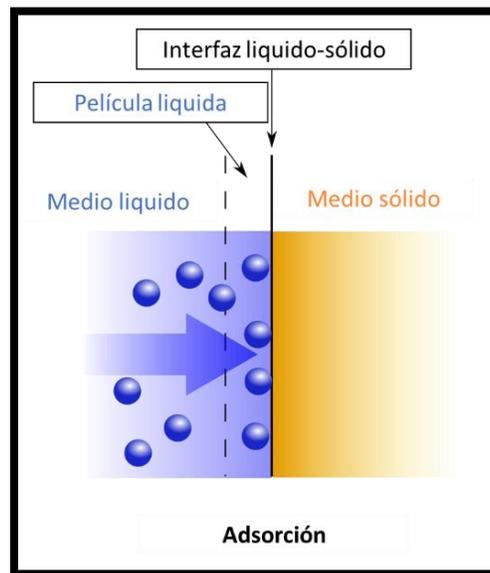


Figura 5. Esquema del fenómeno de adsorción líquido-sólido.

1.6.1.- Factores que afectan la adsorción

Los factores que dependen de un proceso de adsorción eficiente son:

- El área efectiva superficial incluyendo la distribución de poros del adsorbente.
- La solubilidad del adsorbato en fase acuosa.
- La naturaleza de los sitios activos o grupos funcionales sobre la superficie.
- La concentración de la fase líquida.
- La naturaleza del adsorbente o adsorbato.
- La temperatura del medio.
- pH del sistema en caso de aplicaciones en fase líquida.

1.6.2.- Tipos de adsorción

El proceso de adsorción puede clasificarse en dos tipos principales, la adsorción física (fisorción) y la adsorción química (quimisorción).

1.6.2.1.- Adsorción física (fisorción)

La fisorción involucra fuerzas débiles de Van der Waals, enlaces de hidrogeno e interacciones dipolo-dipolo entre adsorbente y adsorbato. Es reversible y es similar a los procesos de condensación. El proceso de fisorción es exotérmico con calor de adsorción análogo al calor latente de la condensación [50]. El equilibrio se alcanza rápidamente y es seguido por el proceso de difusión intraparticular de las moléculas de adsorbato dentro de los poros capilares de la estructura de adsorbente. La velocidad de adsorción varía según el tamaño de partícula, usualmente incremento con el incremento de cantidad de adsorbato y la

temperatura de los alrededores del medio. La velocidad de fisisorción es inversamente proporcional al peso molecular de las especies químicas del adsorbato [51]. La adsorción física representa la comparativa de fuerzas de sorción débiles entre adsorbato y adsorbente.

1.6.2.1.- Adsorción química (quimisorción)

La adsorción química se lleva a cabo por el intercambio de electrones entre el adsorbato y el adsorbente [52]. No es reversible y ocurre en altas temperaturas con cierta energía de activación. La quimisorción es caracterizada por la interacción entre el adsorbato y los grupos funcionales anclados a la superficie del adsorbente [53]. Puede ser un proceso exotérmico o endotérmico dependiendo de la magnitud de la energía cambia durante el proceso de sorción. La siguiente tabla detalla la comparación de la adsorción física y química [54].

Tabla 5. Características de la adsorción física y química.

Parámetros	Adsorción física	Adsorción química
Velocidad de adsorción	Controlada por difusión	Controlado por reacción química superficial
Efecto de temperatura	Casi nula	Favorable
Cambio de entalpía (Kcal/mol)	<10	>20
Relación sorción/masa	Grande	Pequeña
Especificidad	Baja	Alta
Cobertura superficial	Completa	Incompleta
Tipo de interacción	Reversible	Irreversible
Energía de activación	Pequeña	Grande

1.6.3.- Mecanismos de adsorción

En muchos estudios se reporta las investigaciones sobre la adsorción de metales utilizando diferentes adsorbentes. El mecanismo de adsorción varía de acuerdo con los diferentes elementos químicos con sus respectivas especies metálicas y el tipo de adsorbente utilizado. En los últimos estudios se describen los mecanismos sobre los procesos de adsorción de metales y que constan de seis tipos [34] y que se describen como los siguientes:

- a) **Por transporte a través de membrana celular:** Este fenómeno se asocia con el metabolismo celular llevado a cabo por adsorbentes vivos. El proceso se lleva a cabo por mecanismos similares usados por organismos vivos en el metabolismo de iones esenciales como el magnesio, potasio, y sodio. A su vez, la adsorción también puede ser producto de la interacción por la presencia de iones de metales pesados de la misma carga y radio iónico.

- b) **Por coordinación:** El enlace de los metales a los ligandos se basa en la formación de la coordinación de los compuestos. En este tipo, el metal actúa como un ácido de Lewis, lo cual significa que tiende a adquirir suficientes electrones para alcanzar un estado inerte, por otro lado, el ligando actúa como una base de Lewis, en donde se tiene un par de electrones que se pueden compartir con el metal. Coordinación se puede describir como un proceso de neutralización de ácido y base de Lewis.
- c) **Por intercambio de iones:** El intercambio de iones es un fenómeno importante en el tema de adsorción ya que la unión de los diferentes iones de metales pesados y cargas positivas dependen de la concentración de dicho metal y las condiciones del pH.
- d) **Por microprecipitación:** La microprecipitación puede depender de metabolismo celular o ser independiente del mismo. En este caso del metabolismo celular, en la adsorción de metales desde una solución a veces interviene una defensa activa por microorganismos. Esta reacciona en presencia de metales tóxicos, produciendo compuestos que favorecen el proceso de precipitación. En el caso de la microprecipitación independiente, el fenómeno mismo puede ser una consecuencia de la interacción química entre metal y superficie celular.
- e) **Por complejidad:** La adsorción de metales desde una solución puede tomar lugar a la formación superficial de complejos después de una interacción entre el metal y los sitios activos del adsorbente. Los iones metálicos se pueden enlazar con ligandos monovalentes o través de quelación con ligando polivalentes. La formación superficial de complejos es un concepto de carga superficial generado por sitios superficiales anfóteros, los cuales son capaces de reaccionar con especies aniónicas o catiónicas adsorbentes para formar una superficie compleja.
- f) **Por quelación:** La quelación se lleva a cabo cuando los ligandos crean enlaces coordinados con metales a partir de uno o más pares de electrones compartidos formando una estructura en forma de anillo. Dependiendo del número de electrones que se requiere del metal y de la construcción del ligando, se pueden compartir hasta seis pares de electrones entre ion metálico y ligando.

1.6.4.- Teoría de modelos de isotermas

Los procesos de adsorción comúnmente se estudian mediante graficas llamadas isotermas de adsorción. Estas contienen información de la cantidad de adsorbato adsorbido sobre la superficie del adsorbente, además de mostrar otros parámetros como la presión y la temperatura.

Las isotermas de adsorción son definidas por interacciones llevadas a cabo por el adsorbato y el material adsorbente y ofrecen información sobre la relación entre la mayor actividad en la fase acuosa del adsorbato y la cantidad adsorbida a temperatura constante [55].

Estas isotermas se llevan a cabo mediante la exposición de una cantidad conocida de adsorbato en un volumen fijo de líquido a diversas dosis de adsorbente colocados en un recipiente en agitación y temperatura constante. Al final del periodo de equilibrio, la concentración en fase acuosa del adsorbato se mide y la capacidad de equilibrio de adsorción se calcula para cada muestra utilizando un balance de masas descrito por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{V}{M} (C_0 - C_e) \quad (\text{Ec.1.1})$$

Donde:

q_e = Masa de soluto adsorbida en el equilibrio por unidad de masa de adsorbente (mg de arsénico x g⁻¹ de adsorbente).

C_0 = Concentración en fase acuosa inicial de adsorbato (mg L⁻¹).

C_e = Concentración en fase acuosa del adsorbato en equilibrio (mg L⁻¹).

V = Volumen de la fase acuosa (L).

M = Masa del material adsorbente (g).

Cuando se analizan los datos de las isotermas, estos se deben adaptar a diferentes modelos ya que es un factor importante la búsqueda de un modelo que se ajuste adecuadamente debido a que este depende del diseño de los distintos materiales adsorbentes fabricados. Los modelos de Langmuir y Freundlich son dos tipos de ajustes de isotermas muy comunes que se utilizan en estudios de adsorción [55].

1.6.4.1.- Isoterma de Langmuir

En este tipo de ajuste, en la isoterma se asume que la superficie del adsorbente es homogénea y que todos los sitios de adsorción poseen afinidad por las moléculas de adsorbato y la adsorción de un sitio no afecta la adsorción en un sitio vecino o adyacente. Todos los sitios son equivalentes, por lo que el modelo no toma en cuenta las interacciones entre moléculas adsorbidas [55]. Su expresión común es la siguiente:

$$q = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K C_e} \quad (\text{Ec.1.2})$$

Donde:

q_e = Masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

C_e = Concentración de soluto en equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

q_m = Máxima masa de soluto que se adsorbe sobre el adsorbente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

K_L = Constante de la isoterma de Langmuir relacionada con el calor de adsorción ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$).

1.6.4.2.- Isotherma de Freundlich

En ese modelo se describe el equilibrio en las superficies heterogéneas. La isoterma de Freundlich es el modelo más antiguo que describe un proceso de adsorción [55]. Este modelo se expresa de la siguiente manera:

$$q = K C_e^{1/n} \quad (\text{Ec.1.3})$$

Dónde:

q = Masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

C_e = Concentración de soluto en equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

K_F = Constante de la isoterma de Freundlich relacionada a la capacidad de adsorción.

n = Intensidad de la adsorción.

K y n son constantes empíricas que depende de varios factores ambientales y n es mayor que la unidad.

1.7.-Materiales adsorbentes

Existe una gran variedad de materiales adsorbentes que han sido utilizados para la remoción de contaminantes. Gracias a esta información se sabe que no todos los materiales se adecuan a todas las situaciones por lo que se tienen capacidades limitadas de adsorción, son costosos o difíciles de manejar. En su variedad hay reportes de materiales en base al carbón, óxidos de hierro, zeolitas,

fibras de carbón activado, algunos biomateriales, entre otros. En todos estos casos los materiales nanoestructurados son la mejor alternativa ya que se consideran amigables con el medio ambiente y con una relación precio/desempeño, en la mayoría de los casos, bueno [56].

1.7.1.- Aplicación de nanomateriales en la remediación de agua

Los nanomateriales se consideran el puente entre los materiales de gran tamaño y estructuras atómicas (de 1 a 100 nm). Estos se han aplicado en diferentes áreas debido a sus propiedades novedosas que se consiguen dependiendo de su tamaño. Existen diferentes tipos de nanomateriales como los nanopolvos, nanocristales, nanoclusters, entre otros [57, 58]. Muchas investigaciones se llevan a cabo hoy en día para el desarrollo de nanomateriales usados para la remediación de agua contaminada con As.

Entre los materiales más novedosos, se ha reportado que las nanopartículas cero valentes (como los óxidos metálicos) son potenciales nanomateriales adsorbentes de As [59, 60]. En algunos estudios se asume que la química de los nanomateriales cero valentes permite una segura, efectiva y económica reducción de As con respecto al agua contaminada. También se ha reportado que la reducción de As(V) utilizando materiales cero valentes es efectiva en entornos ácidos [61].

A los nanomateriales basados en óxidos metálicos se les considera buenos adsorbentes debido a la alta capacidad de adsorción de As, además de la alta durabilidad fisicoquímica y regenerabilidad de uso. Entre ellos se encuentran los óxidos de hierro, óxidos de titanio, óxidos de aluminio, óxidos de zirconio, entre otros [62]. El óxido de hierro es el más común de los adsorbentes ya que se le puede encontrar en diferentes fases como magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y óxido férrico ($\text{Fe}(\text{O})\text{-OH}$) [63]. Estos óxidos se han utilizado para la remoción de As en agua contaminada y la mayoría de los reportes indican que su efectividad radica en el tamaño de estos materiales ya que su eficiencia es más grande a nanoescala que en microescala [59]. Para materiales como la maghemita se reportan capacidades de adsorción de As de 59.25, 67.02 y 74.83 mg L^{-1} para As(III) y 88.44, 95.37 y 105.25 mg L^{-1} para As(V) [64]. Con nanopartículas esféricas de hematita se han alcanzado capacidades de adsorción de 95 mg L^{-1} y 47 mg L^{-1} para As(III) y As(V) respectivamente [65]. Otras formas de los óxidos de hierro como la akaganeita, lepidocrocita y ferroxihita también han sido propuestas para la remoción de As. Por ejemplo, para la akaganeita se han reportado capacidades de adsorción de 45.5 y 108.3 mg L^{-1} para As(III) y As(V).

A los dióxidos se les pueden encontrar de diferentes formas, entre ellas rutilo, anatasa, brookita, entre otras. Todas estas poseen distintas aplicaciones en los procesos de tratamiento de agua. Debido a su bajo costo, estabilidad química y sus

propiedades no tóxicas es un candidato potencial para la remoción de As en agua. Esto se ha demostrado con reportes que indican que su capacidad de adsorción de As en forma de nanopartículas esféricas puede llegar hasta de 83 mg L^{-1} para As(III) [66]. Con simples nanocristales de TiO_2 se han podido alcanzar valores de 12 mg L^{-1} tanto para As(III) como para As(V) [67].

Por otra parte, al óxido de aluminio (Al_2O_3) se le ha utilizado también para diferentes tratamientos de agua. Se le puede hallar en diferentes formas, y cada una de ellas poseen estructuras y propiedades únicas. De acuerdo con el Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF por sus siglas en inglés) y la OMS, consideran que la alúmina (Al_2O_3) posee las mejores propiedades de remover As de agua contaminada. Esto es debido a las grandes áreas superficiales y gran tamaño de poro que pueden alcanzar en forma de nanomateriales. Algunos óxidos de aluminio mesoporos pueden llegar a alcanzar un área superficial desde 231 hasta $497 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ con tamaños desde 2 a 10 nm [68]. Gracias a estas propiedades sus capacidades de adsorción reportadas han sido de hasta $500 \mu\text{g g}^{-1}$ para As(III).

Todos estos materiales poseen muchas propiedades interesantes debido a sus propiedades fisicoquímicas. Sin embargo, el campo de los nanomateriales aún ofrece un amplio rango de posibilidades y combinaciones de materiales aún sin estudiar. Un ejemplo de esto son los materiales a base de bismuto, sus aplicaciones en la nanotecnología de hoy en día en general han sido de gran interés por sus propiedades semiconductoras.

1.7.2.- Bismuto

El bismuto es un metal de color blanco brillante. De todos los metales es el más diamagnético (incapaz de magnetizarse) y su conductividad térmica es muy baja. Por su gran resistencia eléctrica posee el efecto Hall más grande de todos los metales. Este elemento es estable al aire y en agua no es tan soluble, pero se puede disolver fácilmente en entornos nítricos. Todas las sales de bismuto se consideran compuestos insolubles en agua [69].

Sus aplicaciones varían desde la manufactura de diferentes aleaciones metálicas. Algunos compuestos de bismuto se usan como farmacéuticos, cosméticos y pigmentos, y en algunas industrias se utiliza como catalizador para la elaboración de fibras sintéticas y algunos plásticos.

El bismuto se encuentra naturalmente como metal encontrado en forma de cristal en conjunto con níquel, cobalto, plata y estaño. El bismuto es obtenido en forma de subproducto de la refinación de plomo y cobre, especialmente en China.

Tabla 6. Características físicas y químicas del bismuto.

Símbolo del elemento	Bi
Clasificación	Metal
Color	Blanco brillante
Estructura cristalina	Romboedra
Densidad (a 293 K)	9.8 g/cm ³
Masa atómica	208.98
Numero atómico	83
Configuración electrónica	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
Estados de oxidación	-3, +1, +2, +3, +5
Radio atómico	143 pm
Punto de fusión	271 °C
Punto de ebullición	1564 °C

1.7.3- Compuestos de bismuto como material adsorbente

Últimamente los compuestos de oxicluro de bismuto (BiOCl) han sido reconocidos por sus propiedades ópticas, electrónicas, catalíticas, entre otras. El BiOCl con un amplio ancho de banda (3.5 eV), posee propiedades interesantes como semiconductor fotocatalítico para el tratamiento y remediación de contaminantes orgánicos y aguas residuales debido a la gran actividad fotocatalítica y alta estabilidad química [70]. En los últimos años se han desarrollado diferentes nanoestructuras de BiOCl (con diferentes características y propiedades) incluyendo nanopartículas esféricas [71], nanoflores [72], nanolistones [73], nanoalambres [74], entre otros [75].

Existen reportes donde se utilizan oxihaluros de bismuto (como el BiOCl, BiOBr y BiOI) para la transformación de As(III) a As(V) mediante oxidación fotocatalítica como método de remediación [76]. Estos materiales se consideran materiales potenciales debido a su arreglo estructurado por capas, alta actividad fotocatalítica y estabilidad de fotocorrosión [77]. Los factores que promueven la eficiencia de fotocatalisis son la distribución de tamaño de las partículas sintetizadas y las propiedades superficiales ya que determinan la sensibilidad y el desempeño fotocatalítico. Para este tipo de experimentos se han reportado disminuciones desde 10 µg L⁻¹ hasta 1 mg L⁻¹ para As(III).

A pesar de la información antes mencionada, el objetivo de usar oxihaluros para la remoción de As en agua contaminada sigue siendo un punto de partida para futuras investigaciones. Y es que, así como los nanomateriales adsorbentes comunes que son utilizados para procesos de adsorción poseen las cualidades

necesarias, los oxihaluros también prometen ser buenos materiales adsorbentes debido a que se consideran materiales baratos, no tóxicos y reproducibles.

1.9.- Técnicas de caracterización de materiales adsorbentes

La caracterización fisicoquímica de los nanomateriales es de gran importancia para poder tener conocimiento de su composición y estructura.

El análisis superficial de los nanomateriales adsorbentes requiere el uso de una variedad de técnicas analíticas incluyendo microscopía, espectroscopía y métodos físicos y químicos que proveen de diferentes tipos de información acerca de las distintas propiedades superficiales de las muestras a analizar. Información como la composición química, la cantidad y distribución de impurezas, la estructura física o la apariencia de determinada región aporta información de importancia

A continuación, se detallan algunas técnicas que comúnmente se utilizan y que aportan la información necesaria para entender las características de los nanomateriales adsorbentes [49].

1.9.1.- Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X es el método más común y eficiente para la determinación de estructuración y cristalinidad, así como la identificación de algún material en particular. XRD es un método apto para examinar si un material es amorfo o cristalino. Las fases cristalinas pueden ser identificadas comparando los parámetros de celda y las distancias interplanares “d” obtenidas de las bases de datos como la del International Centre for Diffraction Data (ICDD por sus siglas en inglés).

La difracción de rayos X se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos provenientes de cierta muestra. Los rayos X, generados por un tubo de rayos catódicos son filtrados para producir radiación monocromática, colimada y dirigida hacia la muestra. Los rayos X interactúan principalmente con los electrones de los átomos, colisionando y formando fotones desde el haz incidente que son devueltos del original. Los rayos X interfieren constructivamente y a la vez destructivamente produciendo un patrón de difracción sobre el detector. Los rayos X incidentes producen un pico de Bragg si las reflexiones de varios planos interfieren constructivamente. La interferencia se considera constructiva cuando la fase de desplazamiento es múltiplo de 2π , esta condición se puede expresar por la ley de Bragg [78].

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Ec.1.4})$$

Donde:

n = es un numero entero

λ = es la longitud de onda del haz incidente (Cu $K\alpha=1.514 \text{ \AA}$)

d = es el espacio entre planos en la red atómica (nm)

θ = es el ángulo entre el haz incidente y los planos atómicos ($^{\circ}$)

1.9.1.1.- Refinamiento por el método Rietveld

Complemento a la experimentación, el método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas para analizar patrones de difracción. Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos X utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc), microestructurales (concentración, tamaño de cristalito, deformaciones), e instrumentales (anchura a altura media de los picos de difracción causadas por el instrumento, anchura de las rejillas utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos X en la muestra, etc).

El método Rietveld es una herramienta útil ya que permite obtener parámetros estructurales de los patrones de difracción provenientes de XRD. Algunas aplicaciones del método Rietveld son:

- Refinamiento de las coordenadas de los átomos y factores de ocupación.
- Análisis cuantitativo de fases cristalinas.
- Refinamiento de parámetros de red.
- Estudio de deformaciones.
- Análisis de textura.

La relevancia del método Rietveld se aprecia con mayor detalle en muestras policristalinas donde existe una superposición de picos de difracción, y por lo tanto es difícil asegurar la presencia de fases cristalográficas diferentes o bien la existencia de un crecimiento preferencial [79].

1.9.2.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica muy útil ya que utiliza un haz de electrones para adquirir imágenes de especímenes en altas magnificaciones. La técnica SEM "mapea" los electrones reflejados y permite obtener imágenes de muestras gruesas (aproximadamente de unos cuantos mm).

Las imágenes SEM son formadas por el barrido del haz de electrones por cierta área sobre la muestra analizada [80].

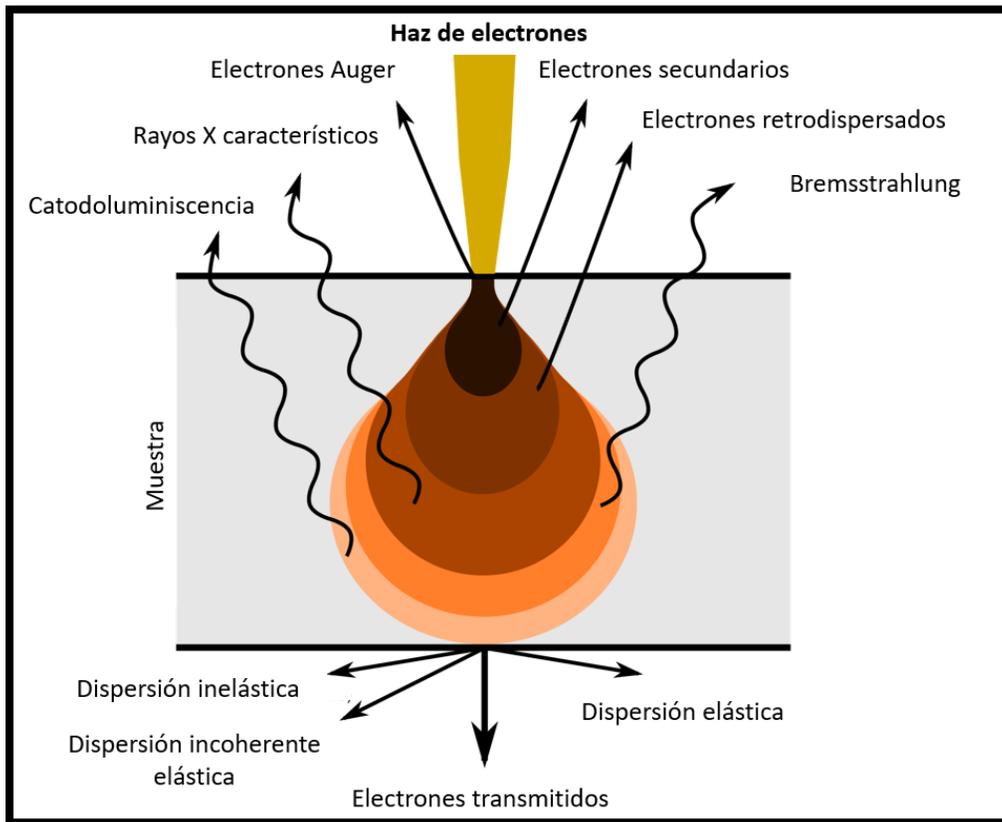


Figura 6. Interacciones de un haz de electrones incidentes sobre una muestra.

Los microscopios electrónicos de barrido producen imágenes debido al barrido de muestras con electrones de alta energía. Los electrones interactúan con la muestra produciendo electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos de la muestra. Estas señales son registradas por uno o más detectores para formar imágenes que a su vez son mostradas en la pantalla. Cuando el haz de electrones alcanza la superficie de la muestra, esta penetra unas cuantas micras, dependiendo del voltaje de aceleración y la densidad de la muestra. Algunas señales como los electrones secundarios y los rayos X son producidos como resultado de la interacción interna de la muestra con el haz de electrones.

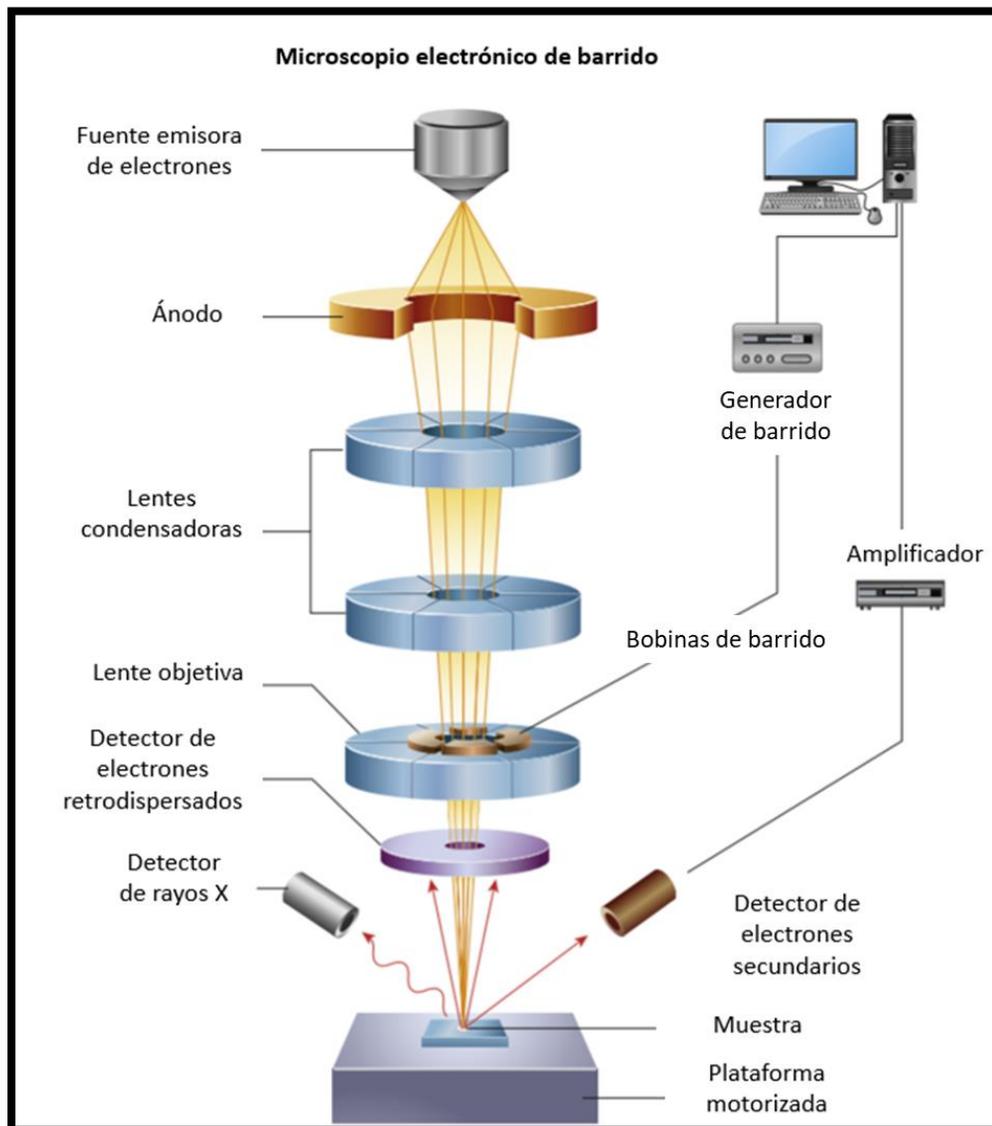


Figura 7. Elementos y componentes generales de un microscopio electrónico de barrido.

1.9.3.- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es similar al SEM con la excepción de que el haz de electrones pasa a través de la muestra. Un haz enfocado de electrones y de alto voltaje (entre 10 y 1000 KeV) pasa en una muestra sólida con un espesor típico de 100 a 200 nm. Los electrones se someten a la dispersión coherente o difracción de los planos atómicos en las fases cristalinas de los materiales permitiendo la identificación de fases. Los rayos X que se generan se pueden registrar en un detector de EDS y que habilita el análisis cualitativo elemental.

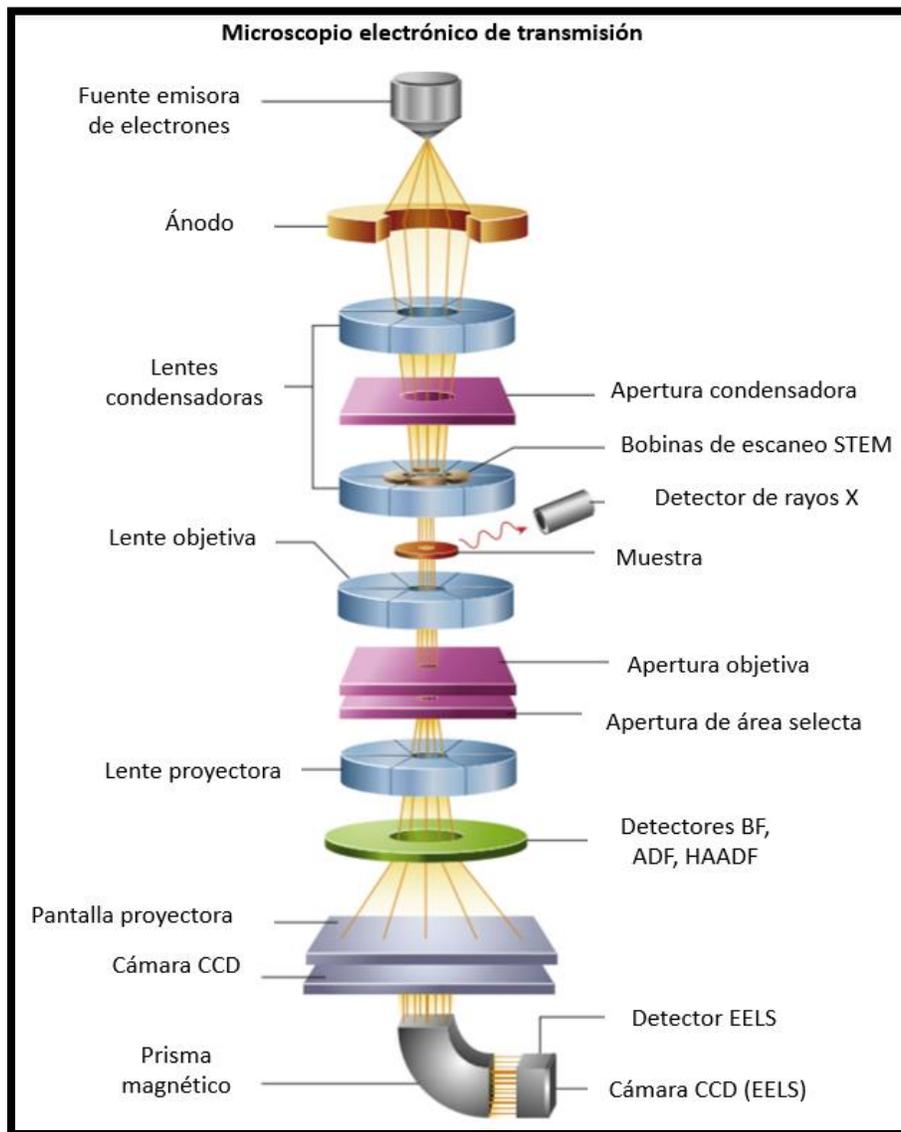


Figura 8. Elementos y componentes generales de un microscopio electrónico de transmisión.

1.9.4.- Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS)

La espectroscopía de rayos X de energía dispersa (EDS) es un método estándar para la identificación y la cuantificación elemental de composición de una pequeña muestra de material. En un SEM apropiadamente equipado, los átomos sobre la superficie del material son excitados por un haz de electrones, emitiendo longitudes de onda de rayos X característicos de la estructura atómica de los elementos. Con un detector de energía dispersa (un detector que discrimina rayos X) se puede analizar las emisiones de rayos X. Lo identificación de esas energías

lleva a la asignación apropiada de los elementos pudiendo hacer aproximado de la composición de los átomos de la superficie del material analizado. A este procedimiento se le llama espectroscopia de rayos X de energía dispersa.

1.9.5.- Espectroscopía RAMAN

Cuando un haz de luz incide sobre una muestra, parte de la luz es dispersada. La luz se dispersa a diferentes longitudes de onda, a esto se le llama dispersión Raman. A la diferencia de energía entre el haz incidente y la luz Raman dispersada se le conoce como desplazamiento Raman (o Raman shift). Esta diferencia es la energía requerida para que las moléculas de una muestra puedan vibrar o rotar. La molécula y su entorno determinan las señales Raman observadas. Esto se puede observar en las gráficas de la intensidad Raman vs la frecuencia del desplazamiento Raman (también llamado espectro Raman)

La espectroscopía Raman es una técnica funcional para el análisis cualitativo para la discriminación de compuestos orgánicos e inorgánicos. Las intensidades de las bandas en el espectro Raman dependen de la sensibilidad de vibraciones específicas y que son proporcionales a la concentración. Los espectros Raman pueden usarse para el análisis cualitativo y cuantitativo [49].

1.9.6.- Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja (IR) es una de las herramientas más útiles para la identificación de compuestos llevando a cabo el emparejamiento del espectro de algún compuesto desconocido con el espectro de referencia (tal como una huella digital) o llevando a cabo la identificación de grupos funcionales de sustancias desconocidas [81]. La región del IR en el espectro electromagnético se considera que cubre un rango aproximado desde 50 a 12,500 cm^{-1} .

En el análisis de la espectroscopía infrarroja (IR), una muestra está sujeta a radiación electromagnética en la región infrarroja del espectro. Las longitudes de onda absorbidas por la muestra dependen de la naturaleza de los grupos químicos presentes. Esas longitudes de onda se definen por un número de onda (cm^{-1}) obtenidas dividiendo 10,000 por la longitud de onda en micras. La absorbancia se define en la ecuación 1.5 y varía desde 0 (100% transmisión) al infinito (0% transmisión). La absorbancia se relaciona con la concentración de las especies que absorben la luz infrarroja, esto está dado por la ley de Beer (ecuación 1.5).

$$\text{Absorbancia} = \text{Log} \frac{100}{\% \text{ Transmisión}} \quad (\text{Ec.1.5})$$

$$\text{Absorbancia} = K \cdot c \cdot l \quad (\text{Ec.1.6})$$

Donde:

K = Coeficiente de extinción (constante)

c = Concentración de las especies absorbentes

l = espesor de la muestra

La ecuación 1.6 se puede utilizar para determinar la concentración de un compuesto en una solución cuando el valor de K es conocido para ese compuesto. Los enlaces químicos C-O, O-H, etc., absorben diferentes cantidades de energía infrarroja sobre varias longitudes de onda. Los patrones de absorción varían en forma aguda hasta amplia para diferentes enlaces. La absorción sobre el espectro infrarrojo sirve como huella digital característica de diferentes materiales. Con esta técnica se puede lograr la identificación cualitativa de los materiales obteniendo y analizando el espectro IR de un material.

Los espectrómetros infrarrojos modernos utilizan transformadas de Fourier en sus caculos. A este método se le conoce Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

1.9.7.- Fisorción de Nitrógeno

La propiedad del área específica ha sido estudiada y descrita por la isoterma de adsorción BET (Brunauer-Emmett-Teller). Experimentalmente el área superficial es comúnmente obtenida a través del análisis de isotermas de adsorción de nitrógeno (N₂) u otro gas como el CO₂. Para este análisis se utiliza el método BET. Este método se basa en el bien definido modelo de adsorción el cual calcula la capacidad de la monocapa superficial en un material. Esta capacidad es una cantidad bien definida y puede ser usada para comparar sistemas experimentales y simulados. Para calcular la información a área superficial, se necesita el valor de la densidad de la monocapa de gas adsorbido el cual es obtenido experimentalmente usando un sistema de referencia con un área específica conocida.

1.9.7.1.- Teoría BET (Brunauer-Emmett-Teller)

En la isoterma de BET se amplía la teoría del modelo por monocapa de Langmuir mediante la introducción de la adsorción en multicapa y la condensación capilar. Se utiliza como principio la adsorción física de gases de sondeo que no reaccionan químicamente con las superficies del material como adsorbatos para cuantificar el área superficial específica. El adsorbato más comúnmente empleado para el sonde superficial mediante el método BET es el nitrógeno, también se usan otros adsorbatos de sonde como el argón, dióxido de carbono y agua, aunque en menor frecuencia pero que permiten la medición del área superficial a diferentes temperaturas y escalas de medida [82].

1.9.8.- Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

La técnica de espectroscopía ICP es un método en el que se puede determinar la cantidad de masa de cada uno de los elementos en un compuesto muestra. Esta técnica analítica se considera una técnica complementaria robusta para el análisis elemental y es válida para la medida de todos los elementos en la tabla periódica. Las pruebas de análisis elemental incluyen ensayos para elementos tóxicos y elementos nutricionales.

Como su nombre lo dice, ICP-OES es un método espectroscópico de emisión óptica. Cuando se suministra energía en forma de plasma a una muestra de análisis desde el exterior, los elementos que componen la muestra (átomos) se excitan. Después de que los átomos excitados regresan a una posición de baja energía estos emiten radiación la cual es medida y que corresponden a cierta longitud de onda. El tipo de elemento es determinado por la posición de la radiación y el contenido de cada elemento es determinado en base a la intensidad de esa radiación. Para generar plasma, se elabora una antorcha proveniente de gas argón en un módulo en forma de bobina en donde se aplica alta corriente eléctrica. Usando el campo electromagnético creado por la corriente eléctrica, se ioniza el gas argón por lo que se genera plasma. Este plasma posee alta densidad de electrones y una alta temperatura (aproximadamente 10,000 K) y esta energía es usada en la excitación/emisión de la muestra [83].

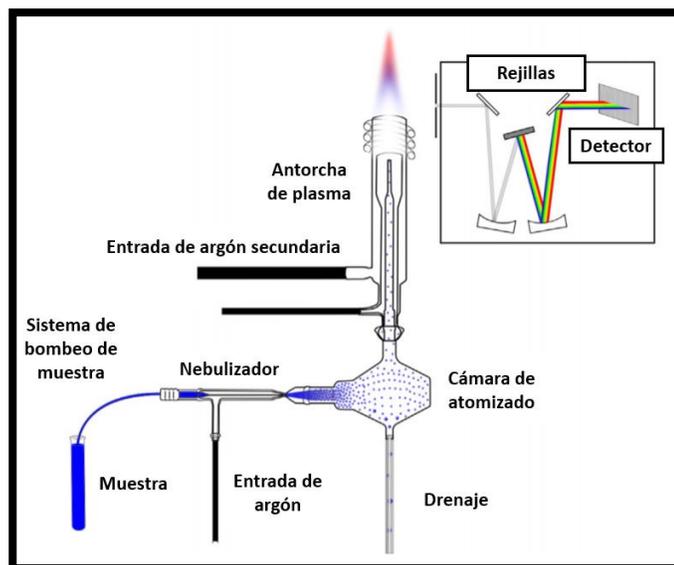


Figura 9. Elementos y componentes del espectrómetro de emisión atómica.

1.9.9.- Valoración potenciométrica

El método de la valoración potenciométrica (también llamada titulación) consiste en medir el potencial (voltaje) en una solución por medio de un electrodo como función de volumen de agente titulante. El potencial que se mide puede transformar unidades de concentración de una especie (o una muestra) en solución. La ventaja de medir potencial es que éste se mide por medio de un electrodo que es selectivo a la especie o analito que se quiere analizar. Por lo tanto, el voltaje que se mide en la solución es representativo de la concentración de la especie en solución. En este experimento el voltaje es selectivo a la concentración del ion hidronio en solución. Otra ventaja del experimento de potenciometría es que la determinación del punto final (o también punto de carga cero o punto isoeléctrico) es mucho más precisa que el determinado con indicadores visuales.

El método de la valoración potenciométrica se fundamenta en que los iones hidrógenos presentes en una muestra como resultado de la disociación o hidrólisis de solutos, son neutralizados mediante titulación con un álcali estándar. El proceso consiste en la medición y registro del potencial de la celda (en milivoltios o pH) después de la adición del reactivo (álcali estándar) utilizando un potenciómetro o medidor de pH. Para determinar la concentración del analito se construye una curva de titulación graficando los valores de pH observados contra el volumen acumulativo (ml) de la solución titulante empleada. La curva obtenida debe mostrar uno o más puntos de inflexión (el punto de inflexión es aquel en el cual la pendiente de la curva cambia de signo o carga

Capítulo 2. Descripción del problema.

2.1.- Justificación

A pesar de que el As es un elemento abundante en la naturaleza, en su forma inorgánica es muy tóxica. La toxicidad del As es conocida a través de los incidentes por envenenamiento de seres humanos. Los reportes epidemiológicos de cáncer y problemas como el envenenamiento y lesiones cutáneas, asociados al As han generado un creciente interés sobre los efectos nocivos que son consecuencia de la exposición crónica de este elemento, debido a la ingesta de productos contaminados y el consumo de agua contaminada por este elemento.

El agua que es fuente vital para todos los seres vivos se ha convertido en la mayor amenaza para la salud pública en distintas regiones del mundo debido a la escasez de recursos importantes para la purificación del agua y la falta de sistemas de prevención y control. Debido a esto la ingesta prolongada de agua con bajas concentraciones de As inorgánico perjudica a más de 300 millones de personas.

La mayor amenaza para la salud pública proviene del agua que es fuente vital para todos los seres vivos, y pasa a ser resultado de la ingesta prolongada de agua con bajas concentraciones de As inorgánico. La reducción de los niveles de As en agua para consumo humano representa uno de los retos ambientales prioritarios a nivel mundial.

En virtud de lo anterior, es necesario llevar a cabo estudios encaminados a la remoción de As del agua para uso y consumo humano mediante procesos como la adsorción, ya que es una tecnología eficiente, económica y fácil de emplear. Además, la creación de nuevos materiales, en este caso compuestos de bismuto, permite explotar las propiedades fisicoquímicas para llevar a cabo un eficiente proceso de adsorción poniendo énfasis en su costo, reproducibilidad y desempeño en la capacidad de adsorción de As.

El As se tomó como contaminante modelo para este estudio ya que es un elemento que posee efectos negativos a los seres humanos, aún en concentraciones bajas. Debido a que diferentes investigaciones demuestran que los grupos OH pueden ser útiles para la remoción de As y que los compuestos de bismuto pueden ser una alternativa de fácil acceso, se plantea explorar la elaboración de compuestos de bismuto hidroxilados para la remoción de este contaminante.

2.2.- Hipótesis

Los compuestos de bismuto elaborados por el método de precipitación crecen con morfología laminar y en tamaño nanométrico, lo cual con ayuda de grupos OH en su composición, permiten la remoción de iones arsenato en solución acuosa por medio de intercambio de ligandos.

2.3.- Objetivo general

Sintetizar un material a base de bismuto con grupos hidroxilo en su composición, caracterizar sus propiedades fisicoquímicas y validar sus capacidades adsorbentes en un sistema que simule un ambiente contaminado por arsenatos.

2.4.- Objetivos específicos

En base a lo anterior se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- Sintetizar mediante el método de precipitación compuestos de bismuto usando dos tipos de ácido (HCl y HNO₃).
- Determinar la(s) fase(s) cristalina(s) presente(s) en los compuestos de oxiclورو de bismuto mediante Difracción de Rayos X (DRX).
- Determinar la morfología de los materiales sintetizados usando Microscopía electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM).
- Determinar la composición de los productos obtenidos usando el análisis semicuantitativo con Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)
- Determinar la presencia de grupos funcionales y enlaces por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y Espectroscopía RAMAN.
- Proponer qué material(es) de los sintetizados será evaluado para la adsorción de As.
- Determinar el área superficial de los materiales sintetizados usando Fisorción de N₂.
- Determinar el punto de carga cero del material adsorbente por titulación ácido-base.
- Evaluar la capacidad de adsorción del material adsorbente.
- Realizar las isotermas y cinética de adsorción de As del material adsorbente.

Capítulo 3. Materiales, sustancias e instrumentación.

3.1.- Síntesis de compuestos de bismuto

En este estudio se planteó elaborar dos tipos de compuestos de bismuto hidroxilados utilizando diferentes rutas de síntesis; hidroxiclورو de bismuto utilizando ácido clorhídrico y ácido nítrico como agentes oxidantes que permiten utilizar el método simple de precipitación usando agua tridestilada como medio base e hidróxido de amonio como agente precipitante [84].

3.2.- Reactivos y soluciones

La siguiente tabla presenta y detalla la procedencia de los reactivos y soluciones utilizados en la presente investigación.

Tabla 7. Listado de reactivos utilizados y sus características.

Sustancia	Grado	Fabricante
Nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%)	Reactivo	Sigma Aldrich
Hidróxido de amonio (NH_4OH , 28-30%)	Reactivo	Sigma Aldrich
Ácido Clorhídrico (HCl , 35.5%)	Reactivo	Sigma Aldrich
Ácido Nítrico (HNO_3 , 63%)	Reactivo	Sigma Aldrich
Arsenato de sodio ($\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 98%)	Reactivo	Sigma Aldrich
Hidróxido de sodio (NaOH , 50%)	Reactivo	Sigma Aldrich

3.3.- Equipo analítico.

La siguiente tabla muestra la instrumentación utilizada para esta investigación, incluyendo los equipos de caracterización utilizados.

Tabla 8. Listado de instrumentación y equipo analítico utilizado.

Equipo	Marca	Modelo
Balanza analítica	Ohaus	Explorer
Difractómetro (XRD)	Rigaku	SmartLab
Microscopio electrónico de barrido (SEM)	FEI	Dual Beam Helios NanoLab 600
Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	FEI	Tecnai F30
Espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) – equipo complementario de SEM	AMETEK - EDAX	N/D

Equipo	Marca	Modelo
Espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) – equipo complementario de TEM	AMETEK - EDAX	N/D
Espectrómetro RAMAN	Renishaw	InVia
Espectrómetro FT-IR	Nicolet	IRTracer-100
Equipo de fisisorción de N ₂	NOVAe	Quantachrome
Potenciómetro	Thermo Fisher	Orion Versa Star Pro
ICP-OES	Varian	730-ES
Titrador automático	Mettler Toledo	T70

3.4.- Software de investigación y procesamiento de datos

La Tabla 9 muestra el software y paquetería digital utilizada para el procesamiento de información para esta investigación.

Tabla 9. Listado de software de análisis utilizado.

Nombre del software	Versión	Desarrollador
X'Pert HighScore Plus	2.2c	PANalytical
Digital Micrograph	3.30.2016.0	Gatan Inc.
OriginPro	8.6.0	OriginLab Co.
PDF4+	2020	ICDD
ESVision	2.1	FEI
NovaWin	11.03	Quantachrome Instruments
LabX	2014	Mettler Toledo

Capítulo 4. Metodología experimental.

4.1.- Rutas de síntesis de compuestos de bismuto hidroxilados

La síntesis de compuestos de bismuto hidroxilados se llevó a cabo por el método de precipitación usando diferentes ácidos de la siguiente manera: en un vaso de precipitado se añadió una concentración de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ de 1 M a la solución base realizada con HCl o HNO_3 con anterioridad. Después de disolver el precursor, se añadió una concentración de NH_4OH de forma rápida o en forma de goteo, dejando un tiempo de reacción de 10 min después de haber añadido NH_4OH . Al final, se separó el sólido de la fase acuosa de la reacción resultante, sometiendo el sólido a lavados con agua o con solución de agua y NH_4OH . Para secar el sólido resultante se dejó secar la muestra sobre papel filtro con una lámpara de luz cálida por 12 hrs. La Figura 10 muestra la lista de las combinaciones de las diferentes rutas de síntesis elaboradas y su correspondiente denominación para su fácil identificación.

Precursor	Ácido	Adición NH_4OH	Lavado
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	HCl	Rápida	Agua
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	HCl	Goteo	Agua
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	HCl	Rápida	Agua (95%) + NH_4OH (5%)
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	HCl	Goteo	Agua (95%) + NH_4OH (5%)
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	HNO_3	Rápida	Agua
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	HNO_3	Goteo	Agua
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	HNO_3	Rápida	Agua (95%) + NH_4OH (5%)
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	HNO_3	Goteo	Agua (95%) + NH_4OH (5%)

Denominación	↓	↓	↓	
	Cl	R	A	Cl-R-A
	—	—	—	
	N	G	H	N-G-H

Figura 10. Tabla de las distintas rutas de síntesis en la elaboración de compuestos de Bi y su respectiva identificación.

Por ejemplo: Si en la muestra elaborada se utilizó HCl con adición rápida de NH_4OH y con lavados de agua al final de su procedimiento, a esta muestra se le denomina: Cl-R-A. Dada la combinación de las diferentes rutas, al final se elaboraron 8 tipos de muestras.

4.2.- Caracterización por difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron utilizando un equipo de difracción marca *RIGAKU SmartLab* con geometría Bragg-Brentano para polvos operado con un emisor de radiación de Cu ($\lambda_{K\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$) operado a 40 kV y a 30 mA. El procedimiento fue el siguiente: Las muestras secas se pulverizaron en un mortero de ágata hasta quedar un polvo fino. Cerca de 0.5 gr de cada muestra fue puesta entre cada experimento sobre un portamuestras circular de silicio, el cual se coloca en la posición de análisis del difractómetro. La identificación de las fases cristalinas se realizó haciendo el uso del software *X'pert HighScore Plus* y del banco de datos *Powder Diffraction File* (PDF-4+) del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) y realizando el respectivo refinamiento Rietveld para cada una de las muestras.

4.3.- Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

La superficie de los materiales elaborados se analizó mediante un microscopio electrónico de barrido, *FEI Dual Beam Helios Nanolab 600*, equipado con un sistema de análisis por Energía dispersiva de rayos X (EDS) para realizar análisis elemental cualitativo puntual. La preparación de los materiales para efectuar esta técnica es la siguiente: una pequeña porción (0.2 g aproximadamente) del material seco se dispersó en 2 mL de agua tridestilada y se agitó durante 30 min. Con una pipeta se agregaron 2 gotas de la suspensión sobre rejillas de cobre de tipo *Lacey*. Las rejillas se colocaron sobre un aditamento de aluminio y este se introdujo sobre la cámara del microscopio donde se analizó cada una de las muestras con un haz de electrones concentrado. La composición química superficial se determinó por EDS.

4.4.- Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Utilizando la misma preparación de muestras (descrita en la sección de caracterización por microscopía SEM), se obtuvo información complementaria sobre la morfología, análisis de composición química elemental mediante EDS, imágenes de alta resolución (HRTEM) y difracción de electrones (ED) para la correspondiente indexación de planos cristalográficos y distancias interplanares para cada una de las muestras. Para esta técnica se utilizó un microscopio TEM *FEI Tecnai F30*.

4.5.- Caracterización por espectrometría de infrarrojo FT-IR

Los materiales sintetizados fueron analizados por un espectrómetro de FT-IR *Nicolet IRTracer-100*. El procedimiento para realizar con esta técnica fue la siguiente: en la platina del módulo ATR del equipo se colocó encima de la zona de

observación cerca de 0.5 g de material para la medición, enseguida se aseguró el tornillo que hace presión para efectuar la medición sin espacio vacío.

Esta técnica fue utilizada para determinar la presencia de grupos funcionales en cada una de las muestras. Los espectros de las especies moleculares de transmisión o absorción son resultado de los distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de ciertos estados de energía vibración y rotación.

4.6.- Caracterización por espectrometría Raman

Los materiales elaborados fueron también analizados por un espectrómetro Raman *Renishaw InVia*. La preparación de las muestras para realizar esta técnica es la siguiente: sobre portamuestras de borosilicato se colocaron varios segmentos de cinta doble cara sobre los cuales se colocó cerca de 0.1 g de cada una de las muestras. Los portamuestras se colocan debajo de los objetivos de análisis del equipo.

Se utilizó este método como técnica complementaria a la técnica de espectrometría FT-IR ya que la espectroscopía Raman determina los modos vibracionales de los grupos funcionales presentes en los materiales basándose en la absorción de luz dispersa dando información sobre los modos de frecuencia particulares de una muestra.

4.7.- Caracterización por fisisorción de nitrógeno

Para determinar el área específica se utilizó un equipo de fisisorción *NOVAe Quantachrome*. El procedimiento para esta técnica es la siguiente: Se colocó cerca de 0.5 gr en una celda de borosilicato que se conectó al equipo mediante un sello. Éste se colocó en el puerto de desgasificación y se aplicó vacío hasta obtener una presión inferior a 100 μm de Hg. Enseguida, el equipo aplica una temperatura de 80 °C para el ciclo de desgasificación durante 18 hrs.

El principio de esta técnica se basa en la adsorción de los gases sobre los materiales, en este caso se utiliza gas N_2 . El área específica se obtiene mediante la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (Isotermas BET). La isoterma describe la formación de capas y asume que la temperatura de adsorción de las múltiples capas es distinta entre ellas.

Este método se basa en la teoría de las isotermas BET en su forma linealizada de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c p_0} \quad (\text{Ec.4.1})$$

$$c = \exp\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{RT}\right) \quad (\text{Ec.4.2})$$

Donde:

P = Presión de N_2 en equilibrio sobre el adsorbente (atm).

P_0 = Presión de saturación de N_2 a la temperatura de experimentación (atm).

V = Volumen de N_2 adsorbido referente a presión y temperatura estándar (m^3).

V_m = Volumen de N_2 adsorbido con referencia a presión y temperatura que se requiere para formar una monocapa sobre el material (m^3).

ε_1 = Calor de adsorción de la primera monocapa de N_2 (cal/mol).

ε_2 = Calor de condensación de N_2 (cal/mol).

R = Constante de los gases ideales ($(cm^3 \text{ atm})/(\text{mol K})$).

T = Temperatura absoluta (K).

El área específica (S) del material se obtiene conociendo el volumen de gas adsorbido por monocapa (V_m), a partir de la siguiente ecuación:

$$S = \left(\frac{P_s V_m c}{R T_0}\right) N_A S_{N_2} \quad (\text{Ec.4.3})$$

Donde:

N_A = Número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas /mol).

P_s = Presión estándar (1 atm).

S = Área específica del adsorbente (m^2).

S_{N_2} = Área proyectada de una molécula N_2 ($16 \text{ nm}^2/\text{molécula}$).

T_0 = Temperatura estándar (273.15 K).

4.8.- Determinación del punto de carga cero (PCC)

El PCC de los materiales elaborados se determinó utilizando un titulador automático *Mettler Toledo T70* mediante el siguiente procedimiento: dentro de frascos cónicos de 50 mL se colocó una solución de 10 mL de agua desionizada

con NaCl 0.1 N (como medio ionizante) previamente gasificado con nitrógeno y a temperatura ambiente. Se agregaron después 10 mg de material y se colocó en agitación constante. Se agregó un volumen determinado de NaOH ó HCl con el objetivo de ajustar el pH a un intervalo de 4.5 a 8.5.

Las curvas de distribución de carga se realizaron graficando en el eje “x” como el valor de pH de la solución y en el eje “y” como el volumen agregado de NaOH o HCl para alcanzar el valor deseado de pH.

4.9.- Experimentos de adsorción de arsénico

Los experimentos de las isotermas y cinéticas de adsorción se realizaron mediante experimentos de adsorción por lotes, las cuales se llevaron a cabo mezclando 8 mg de material adsorbente designado para la experimentación en tubos cónicos de propileno con 50 mL de agua desionizada con diferentes concentraciones de As (desde 0.5 hasta 5 mg L⁻¹) y por duplicado. La mezcla fue agitada en una incubadora termostática en a una velocidad de 250 rpm a temperatura ambiente (25 °C). Para poder llevar a cabo los experimentos se elaboró una solución stock (2 L) de As a una concentración de 5 mg L⁻¹, a partir de esta se prepararon las diluciones subsecuentes. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y en pH neutro (pH=7). Las concentraciones del ion arsenato fueron medidas con un equipo ICP-OES *Varian 730-ES*.

Las concentraciones de arsenato fueron medidas para determinar la capacidad de adsorción (q_e) de los materiales elaborados y fue determinada con un balance de masas de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$q_e = [V * \frac{C_0 - C_e}{M}] \quad (\text{Ec.4.4})$$

Donde

V = Volumen total de solución (L)

C_0 = Concentración inicial de As de la solución (mg L⁻¹)

C_e = Concentración de As en equilibrio (mg L⁻¹)

M = Masa de material adsorbente (g)

4.10.- Experimentos para medir el efecto del pH inicial

El procedimiento para la medición del efecto de pH fue el siguiente: En tubos cónicos de propileno y de 50 mL se añadió 30 mL de solución de As con una concentración de 5 mg L⁻¹. A cada solución se agregó 8 mg de material adsorbente ajustando el pH a 5, 6 ,7, 8 y 9 (± 0.2). Cada solución se mantuvo a temperatura

ambiente y agitación constante. Después del periodo establecido de exposición del material adsorbente, cada solución fue centrifugada y separada del material adsorbente mediante decantación.

Capítulo 5. Resultados y discusión.

5.1.- Caracterización fisicoquímica de propiedades superficiales

5.1.1.- Difracción de rayos X

5.1.1.1.- Muestras elaboradas con HCl

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras CI-R-A, CI-G-A, CI-R-H y CI-G-H obtenidas en la síntesis de precipitación a partir de HCl se muestran en la Figura 11.

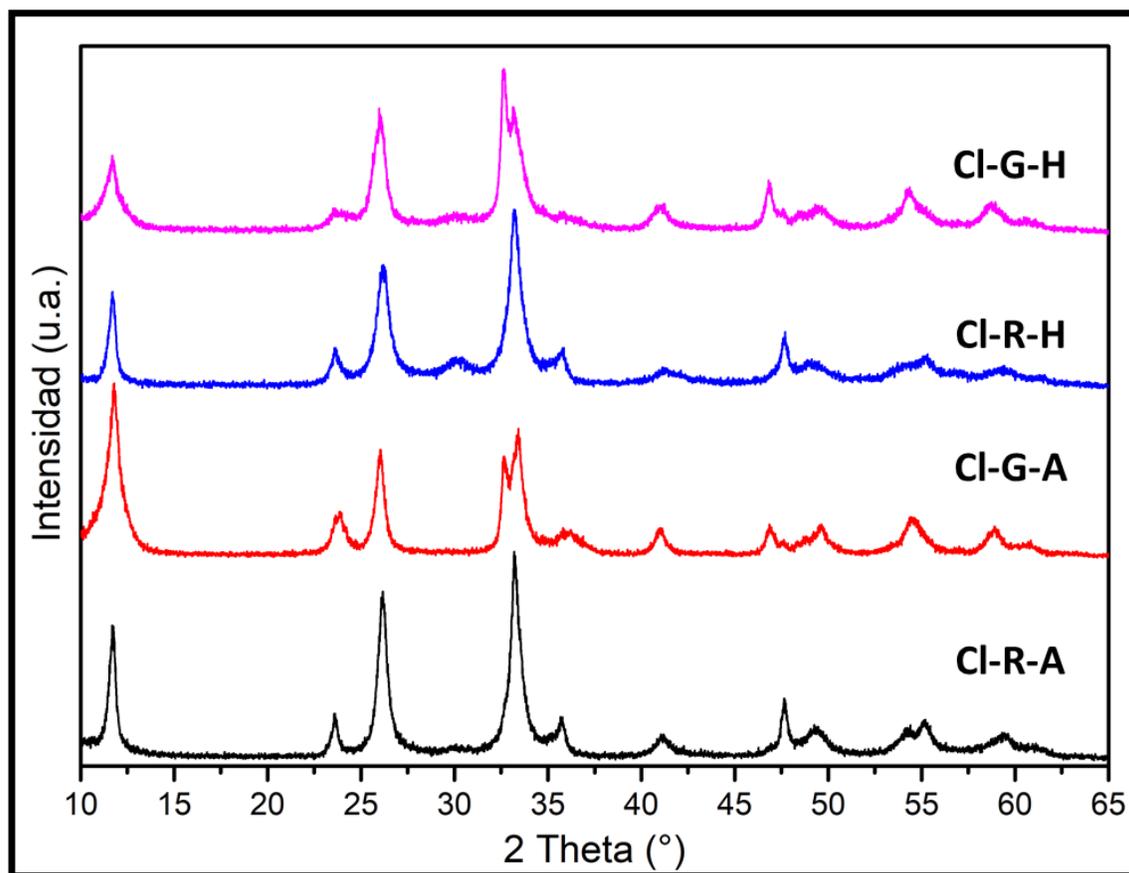


Figura 11. Difractogramas de rayos X de las muestras CI-R-A, CI-G-A, CI-R-H y CI-G-H.

Los difractogramas para las muestras CI-R-A y CI-G-A muestran picos de difracción típicos para una estructura tetragonal, para los minerales conocidos como con carta PDF:04-005-6148 y PDF:01-085-4008 que corresponden a la fase bismoclitita y daubreita, respectivamente. Los picos principales se muestran a 11.76°, 26.14° y 33.22° en 2θ que corresponden a los planos cristalográficos (001), (101) y

(110) respectivamente. En los picos localizados en 46.6° y 59.4° hay contribución de bismuto en fase cúbica y que corresponde a la carta cristalográfica PDF: 00-026-0214. La diferencia más significativa entre los difractogramas CI-R-A, CI-R-H, CI-G-A, CI-G-H es que en los últimos se observan dos picos a aproximadamente entre 32° - 33° que corresponden a los planos (110) y (102) que son propios de la fase bismocrita. Este cambio de fase puede estar relacionado con el proceso de síntesis ya que para estas muestras el NH_4OH se agregó por goteo.

Por otro lado, las muestras CI-G-H, CI-R-H y CI-R-A se presenta un pico en 30° que corresponde al plano (002) de la fase Bi_2O_3 con estructura tetragonal con carta cristalográfica PDF 04-007-1443.

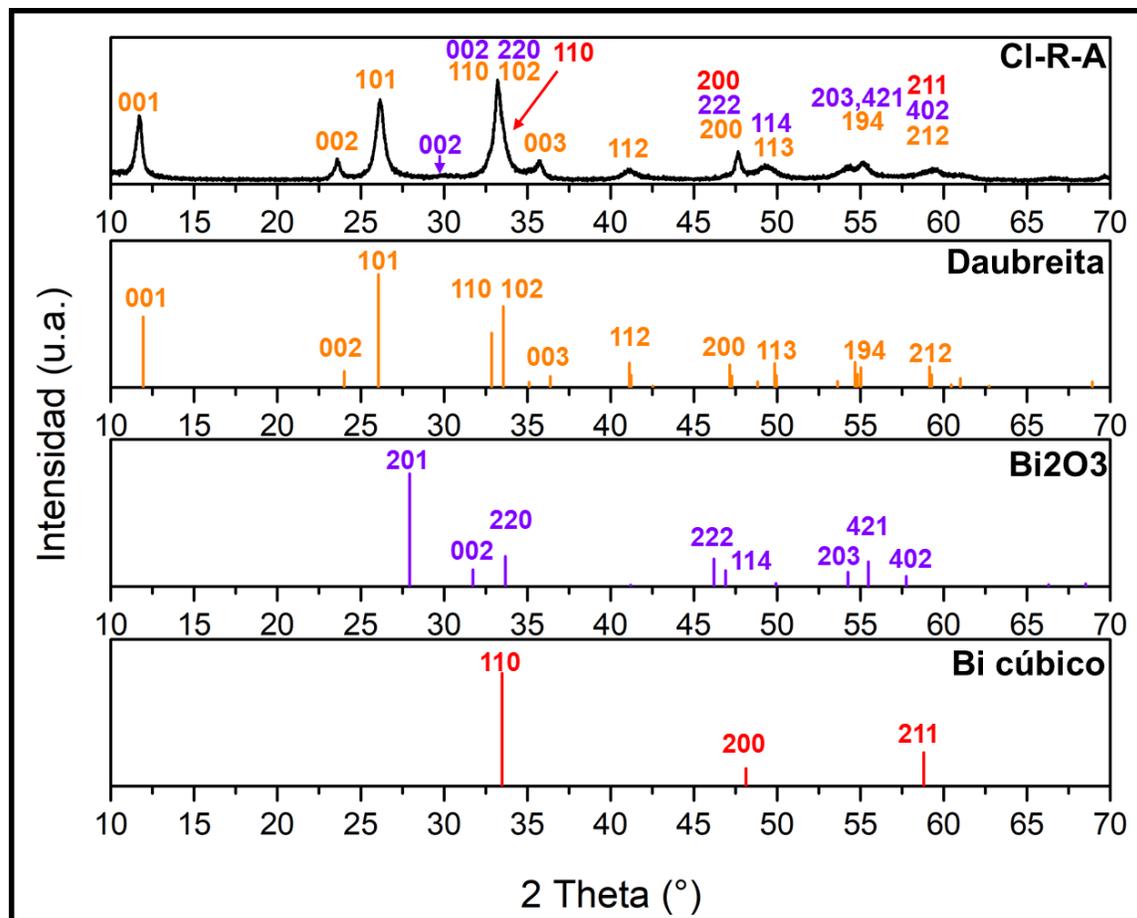


Figura 12. Comparativa del difractograma de la muestra CI-R-A con las fases daubreita, Bi_2O_3 y bismuto cúbico.

En la Figura 12 se muestran los diagramas de palillos para las fases daubreita, Bi_2O_3 , y bismuto cúbico en comparación de la muestra CI-R-A ya que es la que más se parece a todas las muestras y se muestra la indexación de los planos

crystallográficos en exacta correspondencia a los diagramas de palillos de las fases presentes.

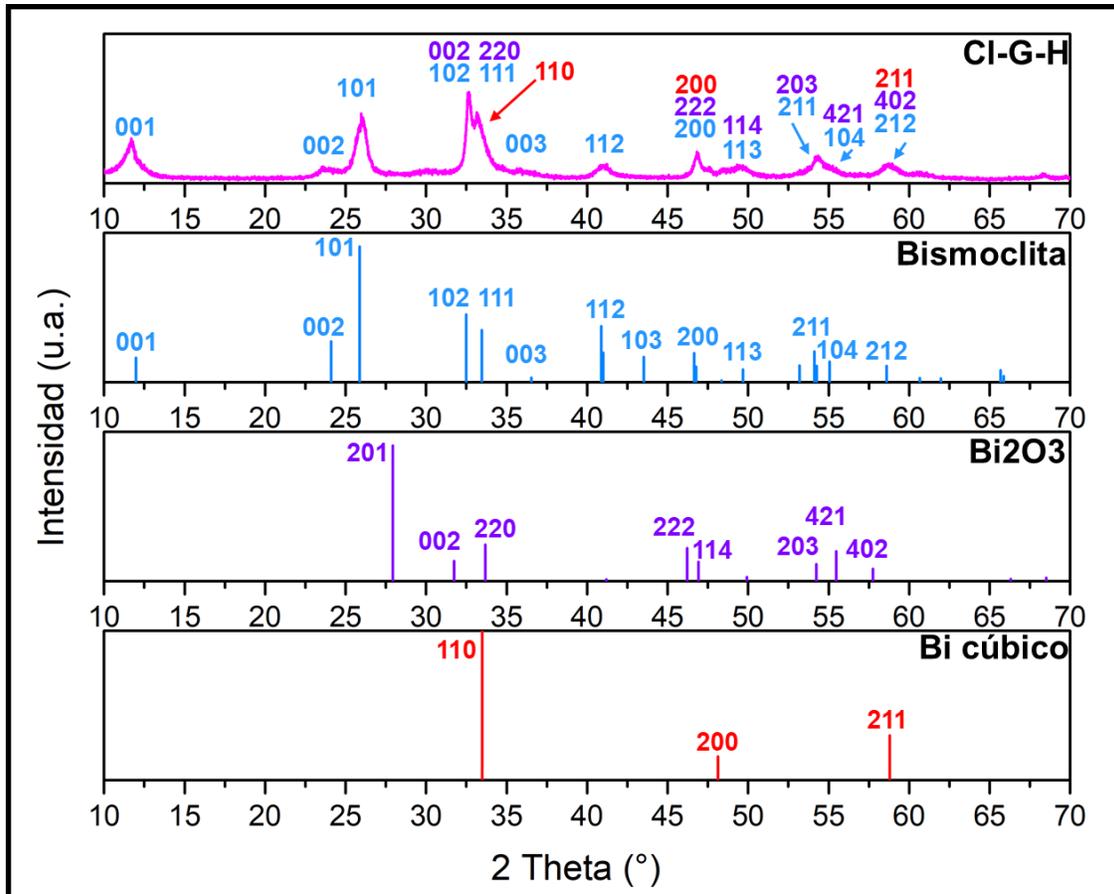


Figura 13. Comparativa del difractograma de la muestra CI-G-H con las fases bismoclita, Bi_2O_3 y bismuto cúbico.

En la Figura 13 se muestran los diagramas de palillos para las fases bismoclita, Bi_2O_3 , y bismuto cúbico en comparación de la muestra CI-G-H y se muestra la indexación de los planos cristalográficos en exacta correspondencia a los diagramas de palillos de las fases presentes.

De acuerdo con la información de las cartas cristalográficas analizadas se modelan las celdas unitarias de cada una de las fases en la Figura 14 y 15. En la Figura 14 se muestran las celdas unitarias para la fase bismoclita (izquierda) y daubreita (derecha). Las dos fases poseen un grupo espacial $129: P4_nmm$ y con parámetros de red a y $b = 3.8 \text{ \AA}$ y $c = 7.4 \text{ \AA}$. Las dos celdas poseen posiciones atómicas similares en todos sus átomos excepto que en la fase daubreita existe grupo OH en la posición de un Cl ya que su ocupancia entre estos dos es del 50%

para cada uno, por lo que se puede encontrar un grupo OH y un átomo de Cl en la celda unitaria respectiva.

En la Figura 15 se observan las celdas unitarias para las fases Bi_2O_3 (izquierda) y bismuto cúbico (derecha). La fase Bi_2O_3 posee un sistema cristalino tetragonal con grupo espacial 114: $P\bar{4}2_1c$. Sus parámetros de celda son a y $b = 7.45 \text{ \AA}$ y $c = 5.96 \text{ \AA}$. La fase de bismuto cubico posee un sistema cristalino cubico centrado en el cuerpo, con grupo espacial 229: $Im\bar{3}m$. Sus parámetros de celda son a , b y $c = 3.81 \text{ \AA}$. Todas estas fases coinciden con los difractogramas las muestras elaboradas con HCl, por lo que la información de sus cartas cristalinas fue utilizada para realizar refinamiento Rietveld.

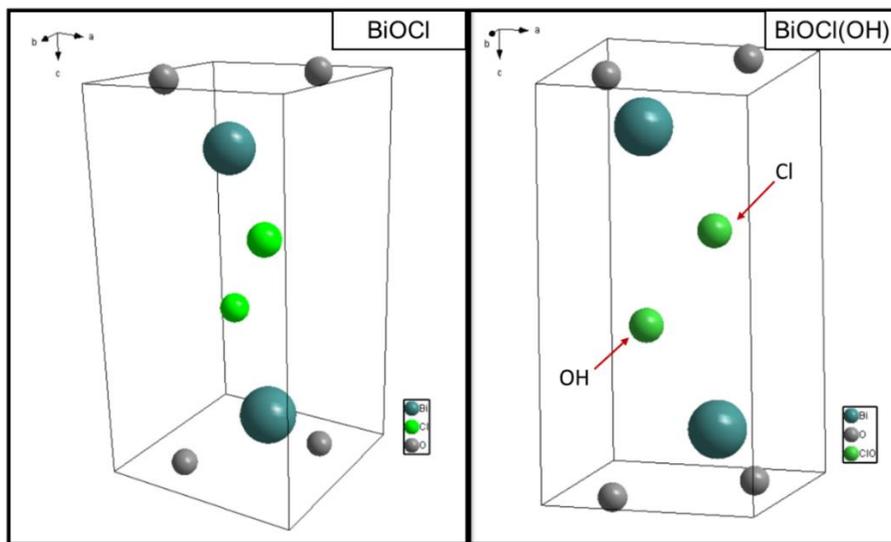


Figura 14. Celdas unitarias de las fases bismoclita (izquierda) y daubreite (derecha).

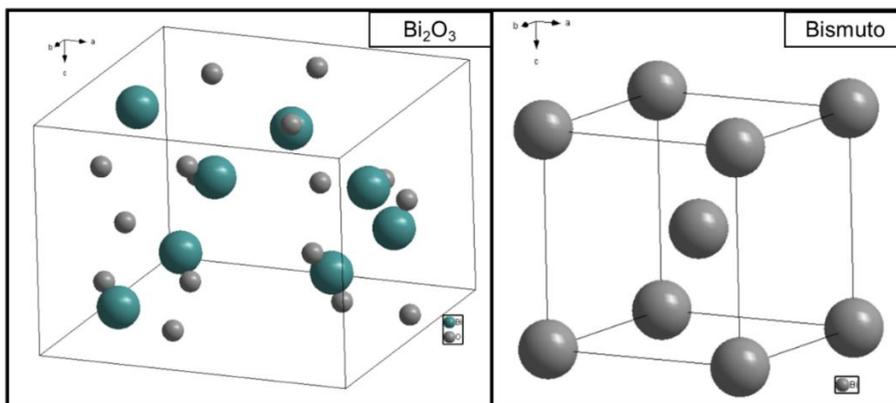


Figura 15. Celdas unitarias de las fases Bi_2O_3 (izquierda) y bismuto cúbico (derecha).

5.1.1.1.1.-Refinamiento por el método Rietveld

Se realizó el debido refinamiento por el método Rietveld para cada una de las muestras elaboradas con HCl utilizando la información brindada por las cartas cristalográficas indicadas anteriormente. En la Figura 16 se observa el ajuste del debido refinamiento para la muestra CI-R-A en donde se procuró que el ajuste (línea azul), dado por el software especializado, coincidiera lo más exacto posible al difractograma experimental (línea roja) midiendo y observando los cambios mediante la diferencia entre el difractograma experimental y el ajuste (línea negra). Los parámetros de red refinados, el porcentaje atómico obtenido y los parámetros R de ajuste de cada una de las muestras refinadas se enlistan en la tabla 10.

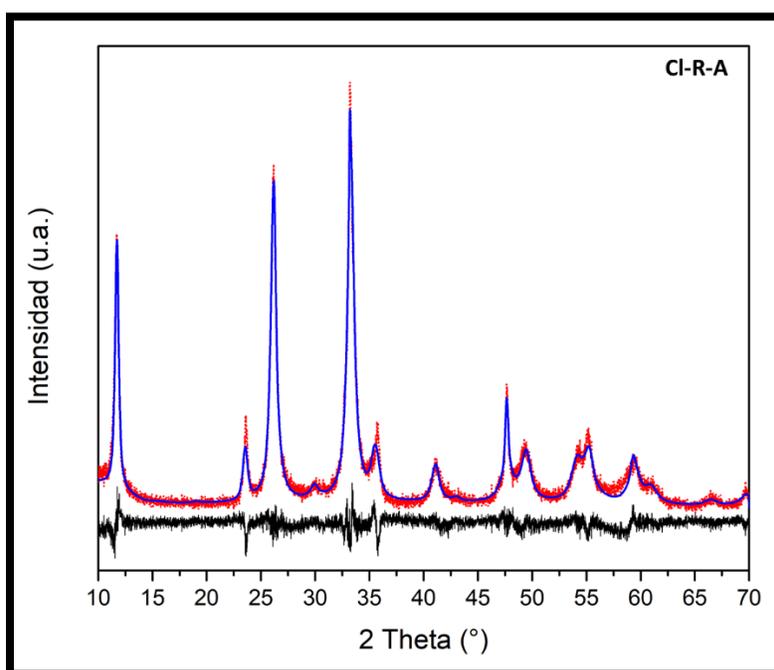


Figura 16. Gráfica del difractograma experimental de la muestra CI-R-A (línea roja), el ajuste por refinamiento Rietveld (línea azul) y la diferencia de ajuste (línea negra).

Tabla 10. Comparativa de parámetros de refinamientos Rietveld para las muestras elaboradas con HCl.

Muestra ID	Bismoclita (at. %)	Daubreita (at. %)	Bi ₂ O ₃ (at. %)	Bismuto (at. %)	R _{exp}	R _p	R _{wp}
CI-G-H	35.5%	63.5%	0.3%	0.7%	11.8	8.4	12.4
CI-R-H	38.2%	60.2%	0.5%	1.0%	11.9	11.1	14.2
CI-G-A	36.2%	62.4%	0.3%	1.1%	11.7	10.5	13.8
CI-R-A	31.8%	66.3%	0.6%	1.3%	10.3	9.2	12.3

De acuerdo con la información de la Tabla 10, se puede observar una variación del porcentaje atómico de cada una de las fases utilizadas en el refinamiento Rietveld para cada una de las muestras. Los parámetros R_{exp} , R_p y R_{wp} indican la calidad del ajuste, siendo cercanos a cero indicativos de un ajuste óptimo. En este caso se obtuvieron parámetros cercanos a 10 lo que quiere decir que los ajustes realizados son considerados buenos. Dado esto, la tabla indica que la muestra con un ajuste de refinamiento más exacto es la muestra CI-R-A, la cual aproximadamente contiene el 31.8% de fase bismocrita, 66.3% de fase daubreita, 0.6% de fase Bi_2O_3 y el 1.3% de fase de bismuto cúbico, haciendo énfasis en la muestra que posee más porcentaje de fase daubreita. Por esta razón el material CI-R-A posee más cantidad de grupos hidroxilo en su estructura.

A partir de la información de los difractogramas experimentales de cada muestra, se obtuvieron los tamaños de cristalito para cada una de las muestras se enlistan en la tabla 12, en donde se indica que la muestra que posee cristalitos de mayor tamaño es la muestra CI-G-H.

Tabla 11. Comparativa de tamaños de cristalito de las muestras elaboradas con HCl.

Muestra ID	Tamaño de cristalito (nm)
CI-G-H	15.37
CI-R-H	14.18
CI-G-A	14.52
CI-R-A	13.28

5.1.1.2.- Muestras elaboradas con HNO_3

Los difractogramas de los materiales N-R-A, N-G-A, N-R-H y N-G-H obtenidas a partir de la síntesis de precipitación por ácido nítrico se muestra en la Figura 17. Como se puede observar las muestras N-R-A, N-R-H y N-G-H se presentan como estructuras amorfas esto debido a la forma ancha y curveada de sus respectivos picos en los difractogramas. Estas tres poseen picos comunes en 28.2° , 45.7° y 57.1° . Esta forma en sus difractogramas indica la poca cristalinidad sobre las muestras lo cual es consecuencia de la ruta de elaboración de estas muestras.

En la muestra N-G-A se observan picos bien definidos en diferentes intensidades, esto quiere decir que se logró la cristalización durante el proceso de síntesis. Sus dos picos principales se encuentran en 11.1° y 28.2° .

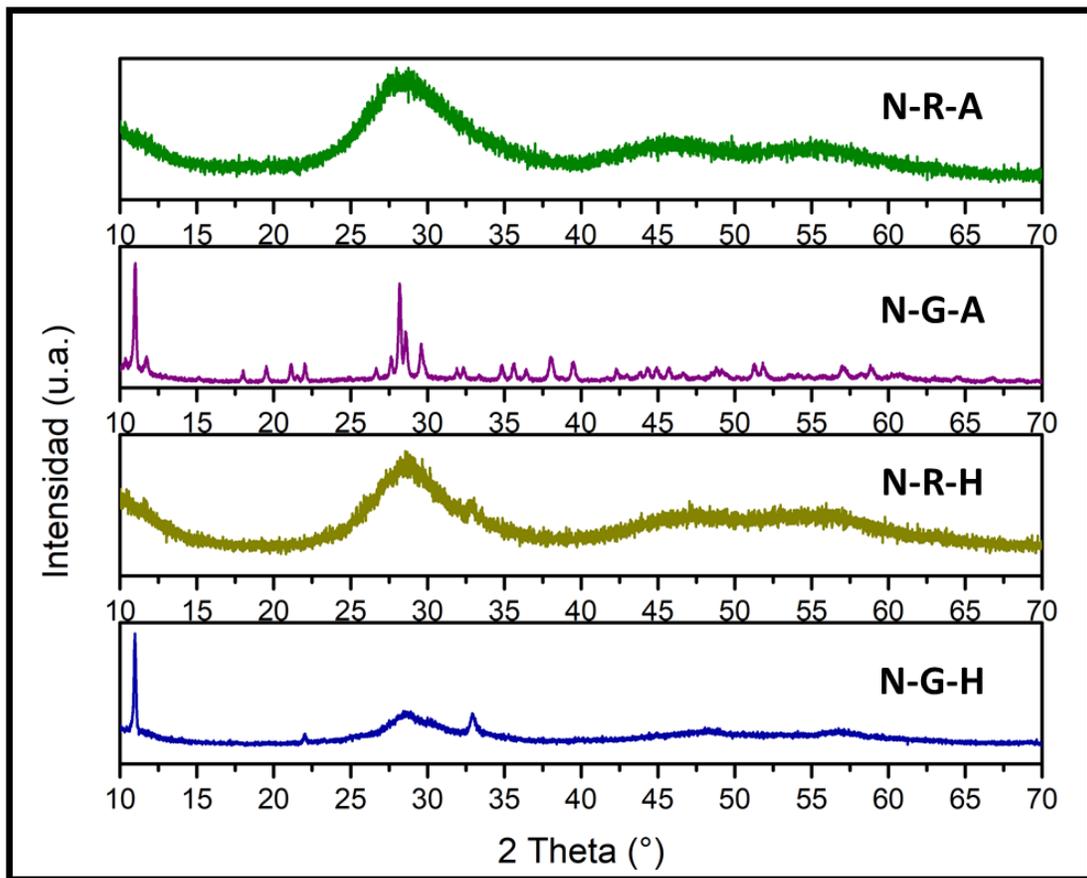


Figura 17. Difractogramas de rayos X de las muestras N-R-A, N-G-A, N-R-H y N-G-H.

Al buscar cartas cristalinas para dilucidar que tipo de fase presentan las muestras elaboradas con HNO_3 no se encontraron en la base de datos del ICDD fases que coincidieran completamente con alguna de estas muestras. Sin embargo, se buscó información específica en esta base a partir de la información de los reactivos y productos finales que se pudieron haber obtenido durante la reacción. Durante este análisis se encontró una carta cristalina, con numero PDF: 00-028-0654, en donde se especifica la información de difracción de rayos X de un compuesto que contiene bismuto, grupos nitrato (NO_3), grupos hidroxilo (OH) y agua en su composición, estos grupos coinciden con los productos de la reacción de las muestras elaboradas con HNO_3 . Este difractograma posee determinada similitud con el difractograma experimental de la muestra N-G-A ya que sus picos principales en 28.2° , coinciden (como se observa en la Figura 18). Esta carta no posee posiciones atómicas por lo que no se pudo efectuar el debido refinamiento Rietveld para dilucidar las posiciones atómicas ni parámetros de red de su celda unitaria.

Con la información sobre el perfil de los picos en los difractogramas se pudo obtener el promedio del tamaño de cristalito de las muestras elaboradas con HCl y se enlistan en la tabla 12.

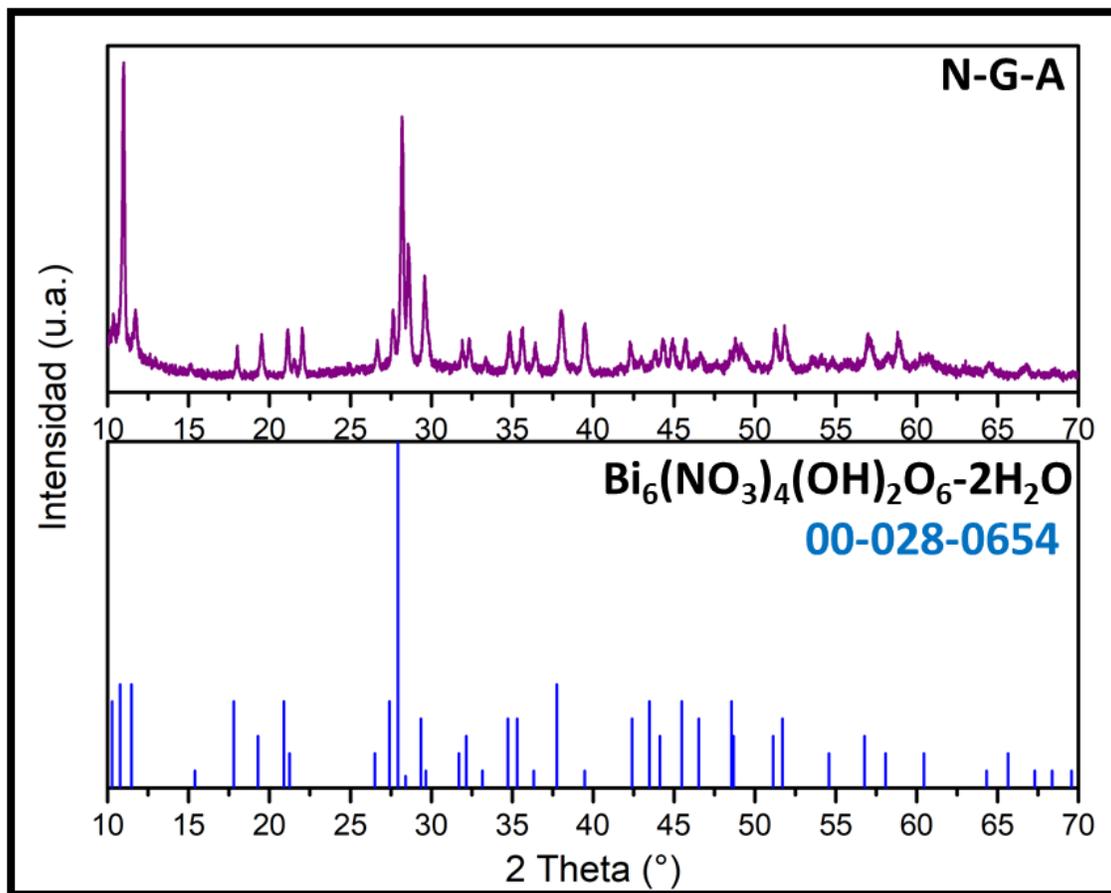


Figura 18. Comparativa de la muestra N-G-A y la fase $\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_4(\text{OH})_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF: 00-028-0654).

Tabla 12. Comparativa de tamaños de cristalito de las muestras elaboradas con HNO_3 .

Muestra ID	Tamaño de cristalito (nm)
N-G-H	2.76
N-R-H	3.35
N-G-A	61.09
N-R-A	3.09

5.1.2.- Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis químico EDS

5.1.2.1.- Muestras elaboradas con HCl

Las micrografías observadas en la Figura 19 fueron adquiridas con el detector de electrones secundarios y pertenecen a los compuestos de bismuto elaborados con HCl. En la Figura 19, en la parte A), se observa una imagen representativa del material Cl-R-A, en esta micrografía se observan partículas delgadas en forma laminar, con tamaño de partícula promedio de 112.6 ± 7.2 nm y con espesor de 13.1 ± 0.8 nm. Se observó que las partículas tienden a aglomerarse sin mantener orientación preferencial. Sin embargo, se observó que las partículas crecen con morfología laminar y bordes irregulares a diferencia de los resultados obtenidos para distintos compuestos BiOCl reportados por otros autores [85]–[87].

En la Figura 19, en la parte B), se aprecia la muestra Cl-G-A, en esta se encontraron partículas con tamaños significativamente mayores con un tamaño promedio de 524 ± 32 nm, con forma irregular. Tanto el tamaño como la irregularidad de las partículas podrían estar relacionadas con el método de síntesis ya que es posible que el método de agregación por goteo de NH_4OH no brindara tiempo suficiente para que estos segmentos de lámina se separaran.

En la Figura 19, en la parte C), una micrografía de la muestra Cl-R-H. En este tipo de muestra se observan partículas laminares en diferentes orientaciones y aglomeradas, con una distribución de tamaño de 139 ± 8 nm aproximadamente y de grosor de aproximadamente de 21.4 ± 2.7 nm. Esta micrografía se observa que la morfología de las partículas posee gran similitud a las de la muestra Cl-R-A.

En la Figura 19, en la parte D), se presenta la micrografía que corresponde a la muestra Cl-G-H. En esta micrografía se observan pocas partículas irregulares y de un tamaño aproximado de 83 ± 11 nm. Por otro lado, siendo una muestra elaborada por goteo de NH_4OH , se observaron indicios de que algunas partículas aún necesitaban tiempo de reacción o más cantidad de NH_4OH para poder segmentarse, por lo que aparte de partículas pequeñas, también se hallaban partículas grandes de 620 nm aproximadamente (similar a las de la micrografía B)). Las muestras Cl-R-A y Cl-R-H presentaron morfología laminar lo que indica la buena cristalinidad de las muestras. Esto indica que la adición rápida de NH_4OH la concentración y el tiempo de reacción son factores importantes que permiten la cristalización del material. Por otra parte, para las muestras Cl-R-H y Cl-G-H, la morfología de sus partículas indican la poca formación de laminar a pesar de tener más tiempo de reacción.

En la Figura 20 se muestran los espectros EDS de las muestras elaboradas con HCl que corresponden a diferentes puntos de las micrografías de la Figura 19 y en la Tabla 13 se enlistan los porcentajes atómicos para cada uno de los elementos que se presentan tomando en cuenta solo el porcentaje atómico de los elementos de interés.

Teniendo en cuenta que la fase daubreita y bismoclita poseen contenido de Cl y O en su composición, se puede asumir que la muestras presentan gran contenido de O. En este caso la muestra con mayor contenido de O y Bi es la muestra CI-G-H. La muestra con mayor contenido de Cl es la muestra CI-R-H esto es debido a que posee mayor fase bismoclita que daubreita en su estructura ya que la bismoclita contempla mayor cantidad de Cl que la daubreita.

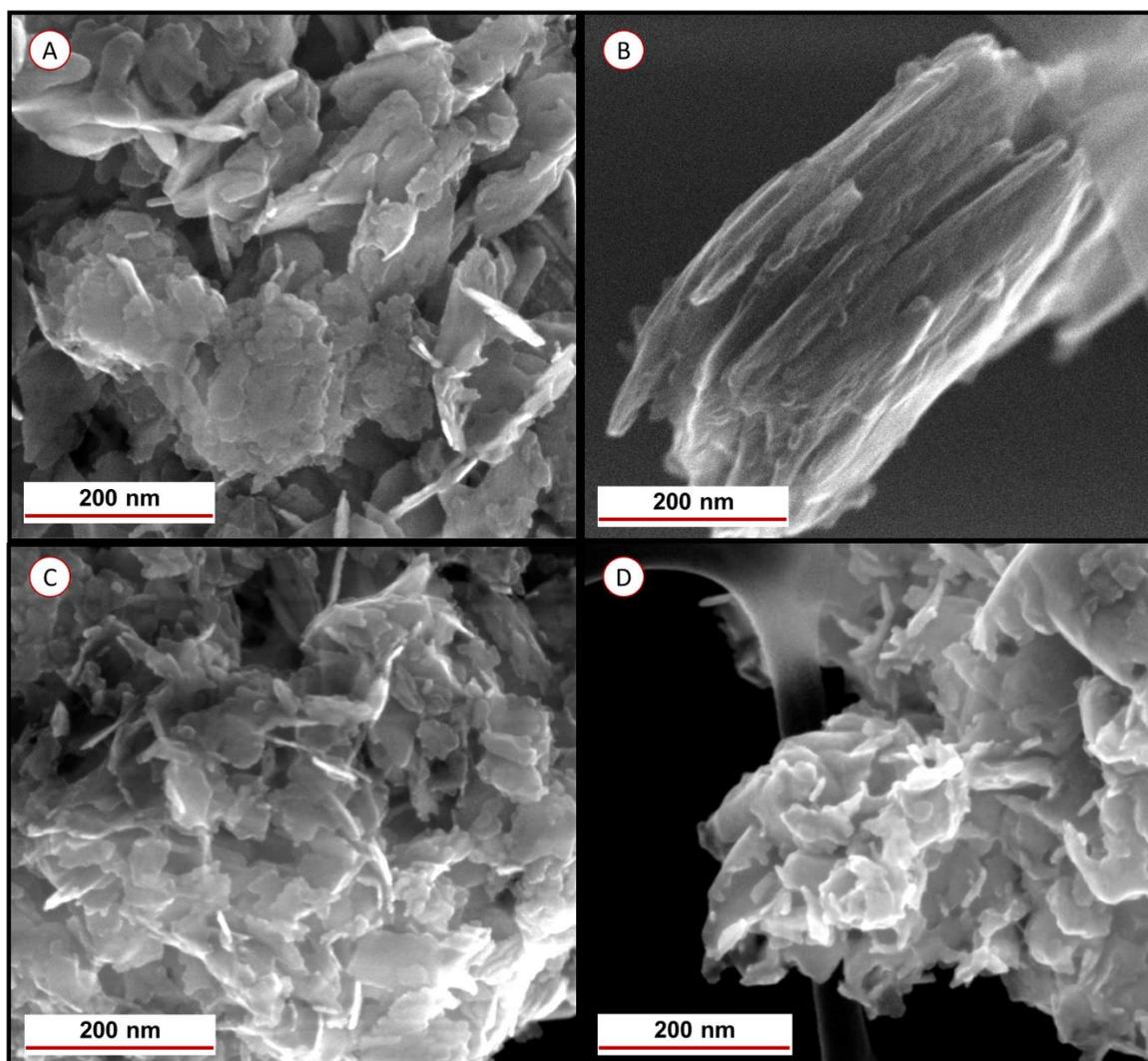


Figura 19. Micrografías SEM obtenidas con electrones secundarios de las muestras A) CI-R-A, B) CI-R-H, C) CI-G-A y D) CI-G-H.

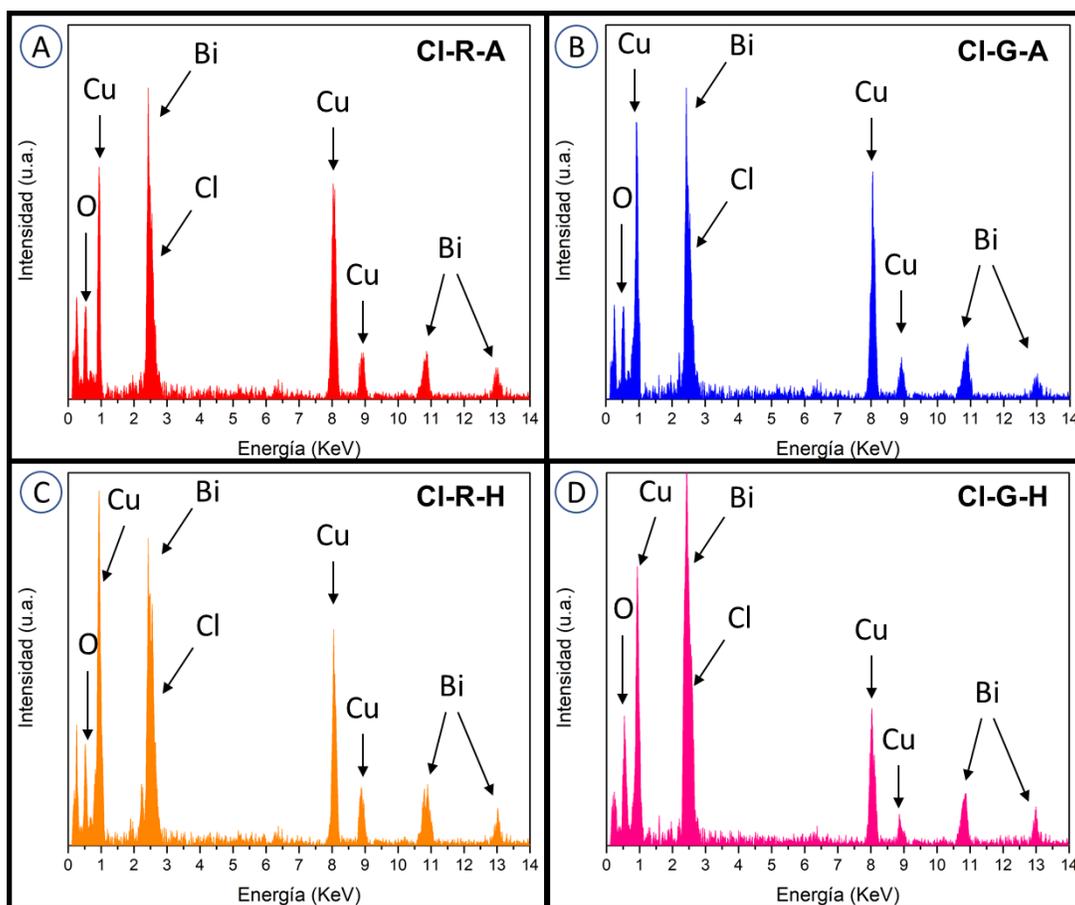


Figura 20. Espectros EDS de las muestras elaboradas con HCl.

Tabla 13. Análisis químico de las muestras elaboradas con HCl.

Elemento / Muestra	% Atómico			
	CI-R-A	CI-G-A	CI-R-H	CI-G-H
Bi	36.11	36.87	31.45	39.62
O	48.52	45.73	47.69	51.31
Cl	15.37	17.4	20.86	9.07
Total	100%	100%	100%	100%

5.1.2.2.- Muestras elaboradas HNO₃

En la Figura 21 se observan las micrografías de electrones secundarios de los compuestos de bismuto elaborados con HNO₃. En la micrografía, en la parte A), que corresponde a la muestra N-R-A, se observa una partícula grande y de una dimensión cerca de 1.2 μm . Esta presenta una superficie irregular, rugosa y porosa.

Se llegan a observar pequeñas aglomeraciones de partículas que poseen morfología laminar y que además no alcanzaron a separarse de la partícula grande.

En la Figura 21, en la parte B), se presenta la muestra N-G-A. En esta micrografía se puede apreciar partículas de morfología laminar y de diferente orientación. Estas partículas se presentan de diferentes tamaños (de 55 nm a 283 nm aproximadamente) y de forma irregular. La forma particular laminar indica que hubo una buena cristalización y que se puede confirmar con el difractograma correspondiente a esta muestra.

En la Figura 21, en la parte C), se observan la micrografía que corresponde a la muestra N-R-H. En esta micrografía se observaron partículas de un tamaño aproximado de 1.8 μm , pero que en su superficie se observan pequeños cúmulos de segmentos pequeños (de 50 a 90 nm aproximadamente) que no alcanzaron a separarse de la superficie de la partícula grande. Los pequeños cúmulos poseen forma irregular, así como la toda la partícula en general.

En la Figura 21, en la parte D), se presenta la micrografía de la muestra N-G-H. Para esta muestra se observaron partículas de tamaños de cerca de los 1.4 μm . La superficie las partículas de esta muestra se presentan rugosas, con pequeños cúmulos y lo que parecieran ser poros o cavidades. Aparecen algunos segmentos de forma laminar, con tamaño de cerca de 320 nm de largo, y que parecieran ser muy delgadas por el contraste de la imagen. Para las muestras N-R-A, N-G-A y N-R-H presentan tamaño de partículas a magnitudes de micrómetros y con superficies rugosas y con cúmulos. Esto indica que la elaboración de estos compuestos con HNO_3 y con el método seguido según las muestras, solo alcanza a formar partículas grandes sin tener indicios de poder obtener partículas laminares como en la muestra N-G-A. La muestra N-G-A presenta buena cristalinidad debido a la formación de sus partículas, posiblemente esto se debe al tiempo de reacción y de goteo de NH_4OH .

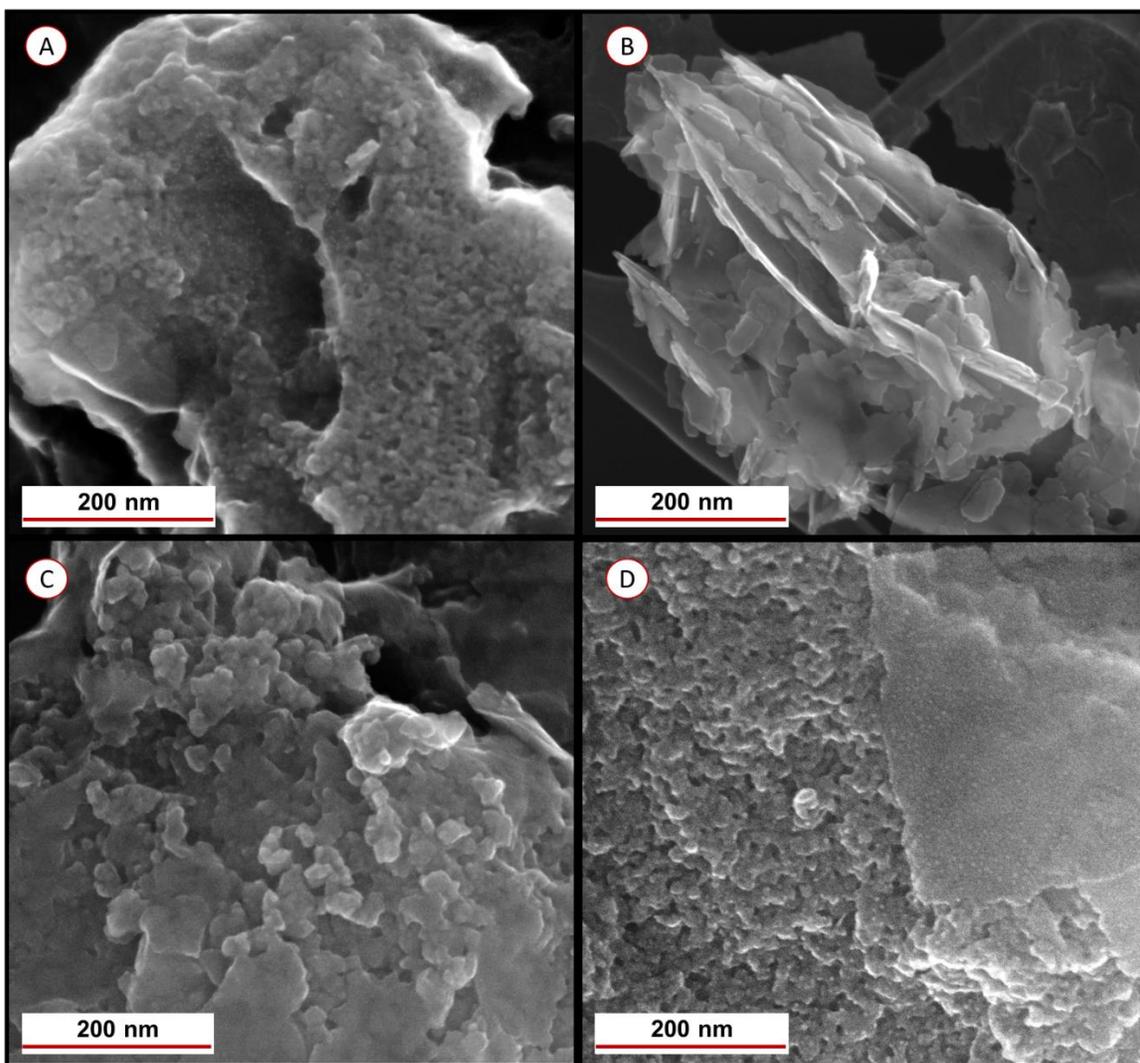


Figura 21. Micrografías SEM obtenidas con electrones secundarios de las muestras A) N-R-A, B) N-G-A, C) N-R-H y D) N-G-H.

En la Figura 22 se muestran los espectros EDS de las muestras elaboradas con HNO_3 que corresponden a diferentes puntos de las micrografías de la Figura 21 y en la Tabla 14 se enlistan los porcentajes atómicos para cada uno de los elementos que se presentan, tomando en cuenta solo el porcentaje atómico de los elementos de interés.

De acuerdo con la carta cristalográfica PDF: 00-028-0654 comparada previamente en la sección de XRD se asume que las muestras elaboradas con HNO_3 poseen Bi, O, grupos NO_3 , OH y moléculas de agua en su composición. La Tabla 14 nos muestra que para todas las muestras de este tipo se haya un porcentaje atómico de N mínimo. Esto coincide con los espectros EDS observados,

ya que el pico característico del nitrógeno está a 0.392 KeV y se muestra con poca intensidad. Para todos los materiales se presenta una mayor cantidad de O. Esto puede deberse a la oxidación de los materiales por parte del HNO_3 y el NH_4OH durante la reacción de síntesis. La oxidación por parte de los iones O^{2-} provenientes de los reactivos juegan un rol importante ya que a diferencia de la fase bismoclitita, no existe una fuerza atómica que permita la segmentación o separación de sus partes aglomeradas. Sin embargo, esto no pasa con la muestra N-G-A, su morfología laminar se le puede atribuir al tiempo de reacción y la forma de goteo de NH_4OH .

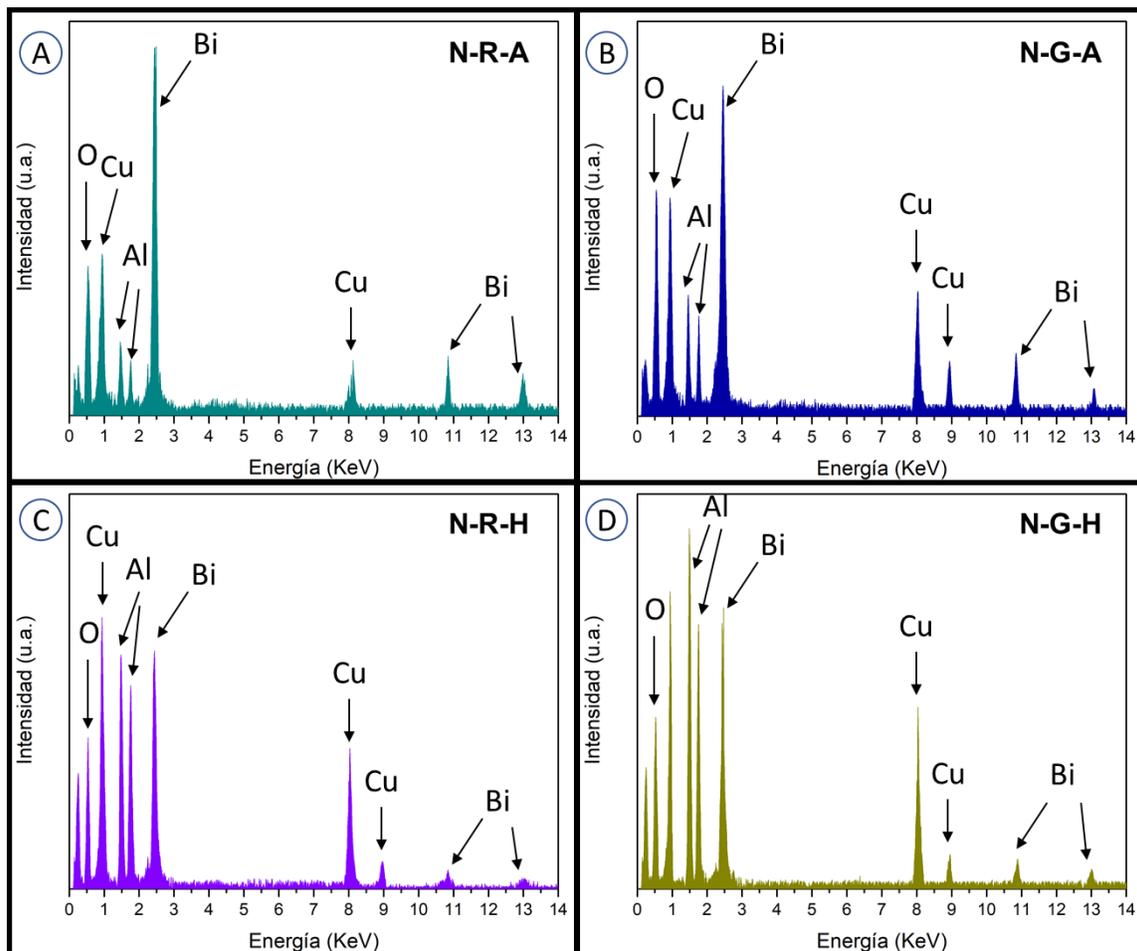


Figura 22. Espectros EDS de las muestras elaboradas con HNO_3 .

Tabla 14. Análisis químico de las muestras elaboradas con HNO₃.

Elemento / Muestra	% Atómico			
	N-R-A	N-G-A	N-R-H	N-G-H
Bi	47.21	44.55	35.94	38.43
O	50.36	51.63	61.12	60.18
N	2.43	3.82	2.94	1.39
Total	100%	100%	100%	100%

5.1.3.- Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

5.1.3.1- Muestra CI-R-A

Debido a la similitud de las propiedades superficiales de las muestras elaboradas con HCl se seleccionó a la muestra CI-R-A como la más representativa ya que es la que posee mayor contenido de fase daubreita por lo que en la Figura 23 y 24 se muestran micrografías de sus partículas obtenidas en campo claro y en alta resolución.

En la Figura 23, en la parte A) se observa una micrografía obtenida en campo claro en donde se confirma la presencia de partículas con morfología laminar debido al contraste y la orientación de cada una de las partículas. También se observa que poseen una longitud aproximada de 115 nm.

En la parte B) y C), se observan micrografías en alta resolución de las áreas indicadas en A) en donde se indexan los planos (110) y (101) con distancias interplanares $d_{110}=0.273$ nm y $d_{101}=0.345$ nm. Estos planos y distancias interplanares se atribuyen a la fase daubreita ($\text{BiOCl}_{0.5}(\text{OH})_{0.5}$) ya que coinciden con la información brindada por la carta cristalográfica PDF: 01-085-4008.

En la parte D), se observa el patrón de anillos por difracción de electrones de las partículas mostradas en la parte A). Se pueden observar puntos y anillos en el patrón lo que demuestra la policristalinidad del material. En este patrón se observa la indexación de los planos (110) y (101) con sus respectivas distancias interplanares.

A pesar de que el patrón de anillos muestra anillos más externos a los indexados estos no pertenecen ninguna de las fases ya que sus distancias interplanares no coinciden con ninguna fase presentada. Esto puede deberse a la mezcla de las fases y/o cambios en sus respectivos parámetros de red en las diferentes celdas unitarias.

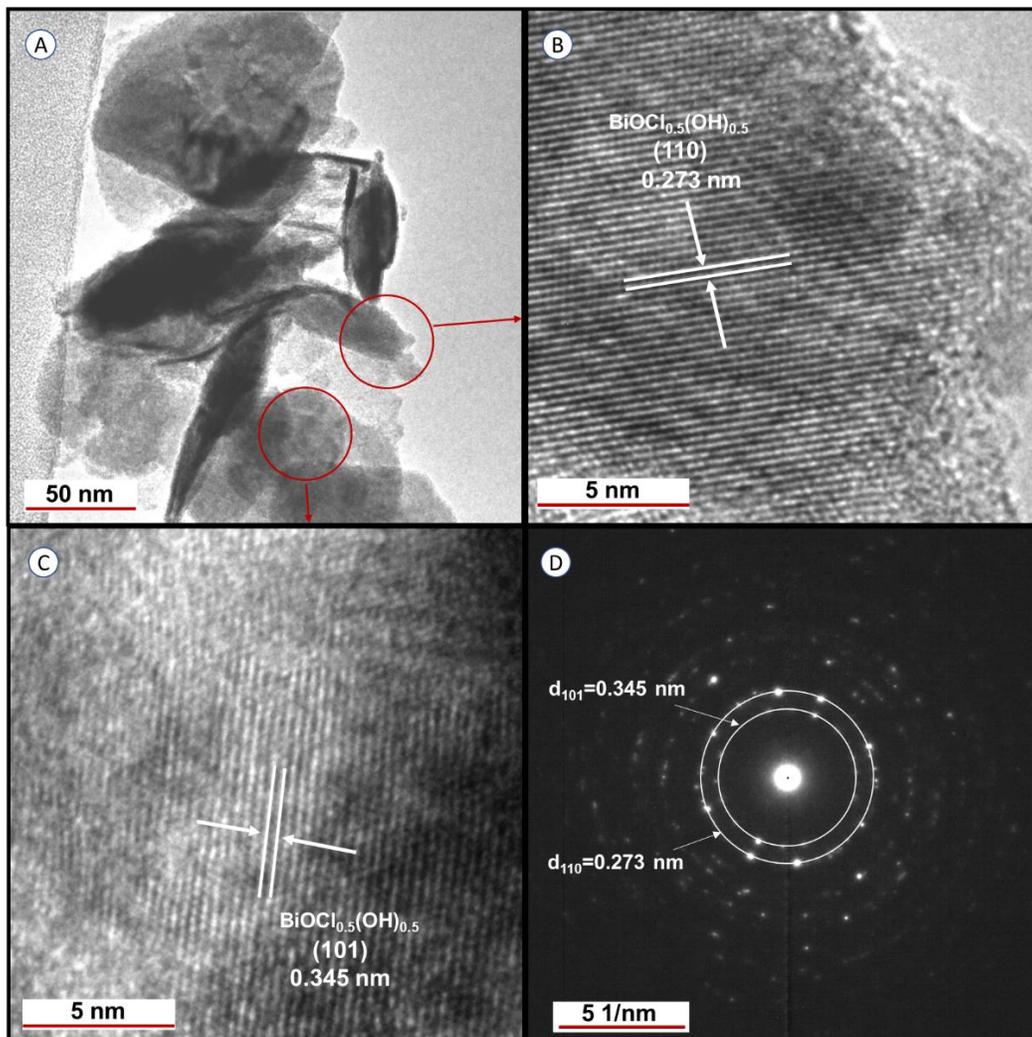


Figura 23. A) Micrografía TEM en campo claro de partículas del material CI-R-A. B) y C) Micrografías de acercamiento de los puntos indicados en círculo. D) Difracción de electrones del material CI-R-A.

En la Figura 24, en la parte A) se observa la micrografía obtenida en campo claro otra área que contiene partículas del material CI-R-A. Aquí también se observa la morfología laminar de las partículas debido a su forma y el contraste observado, así como también su tamaño aproximado de 112 nm.

En la parte B) se observa un acercamiento en la orilla de la partícula (de la parte indicada en A)). En C), se observa la micrografía de otra partícula a alta resolución donde se puede distinguir la posición relativa de los átomos superficiales de las partículas laminares. En estas se indexaron los planos cristalográficos (110) y $(\bar{1}10)$ debido a las distancias interplanares que corresponden a la fase daubreita. Con la información de la daubreita se observa que para esta área se identifica el eje de zona con dirección [001].

En D), se observa otro acercamiento del área seleccionada y en E) el acercamiento en alta resolución del material. Similarmente se encuentran los mismos planos (110) y $(\bar{1}10)$ indexados con anterioridad y con el mismo eje de zona. Debido a la observación común del eje de zona [001] se puede asumir que las partículas laminares crecen a lo largo de las direcciones [100] y [010] ya que las caras planas se orientan la dirección del eje de zona [001]. Esto también puede corroborarse por el pico característico del plano (001) en el difractograma correspondiente a esta muestra.

En la parte F) se observa la transformada de Fourier de la micrografía D). En donde se aprecian las reflexiones características del eje de zona [001].

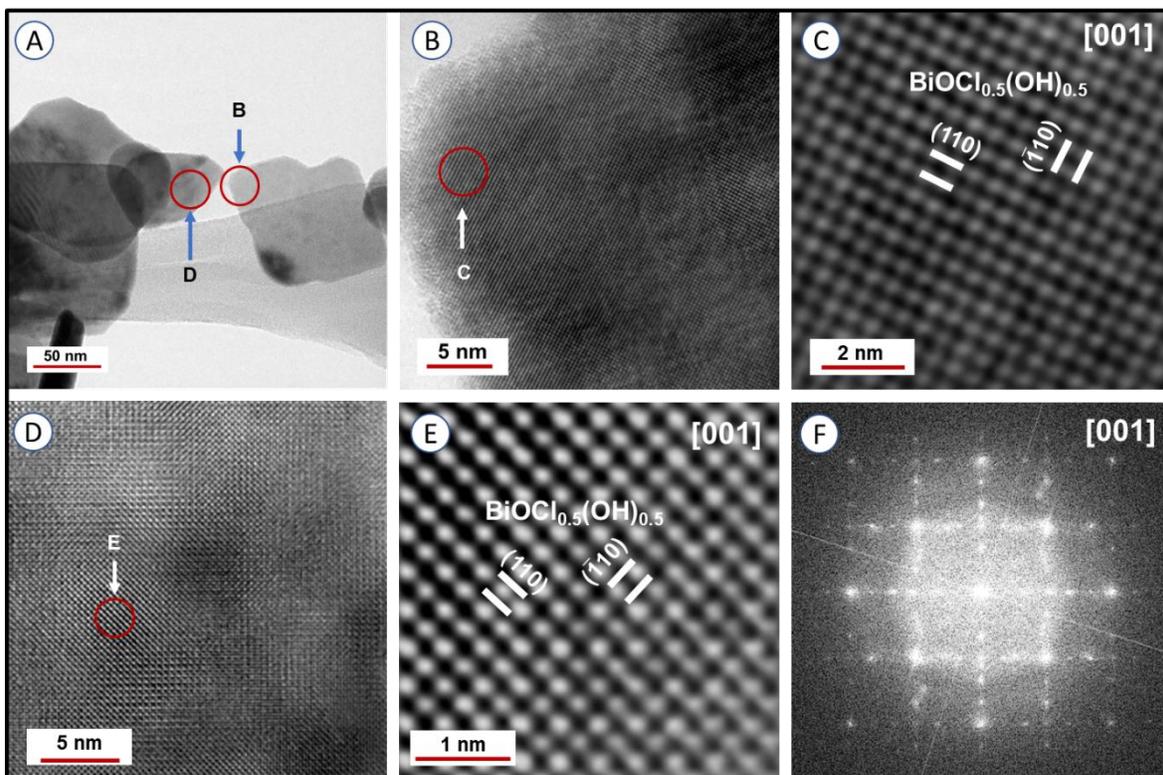


Figura 24. A) Micrografía TEM en campo claro del material Cl-R-A. B) y C) Micrografía de la partícula aislada y su acercamiento en alta resolución. D) y E) Micrografía de la partícula indicada y su acercamiento en alta resolución. F) Transformada de Fourier de la imagen D).

5.1.3.2.- Muestras elaboradas con HNO_3

En la Figura 25 se muestran las micrografías obtenidas por campo claro de las muestras elaboradas con HNO_3 . En la parte A), B) y C) que representan a las muestras N-R-A, N-R-H y N-G-H, respectivamente, se observan partículas con tamaño mayor a los 230 nm. Por los distintos contrastes de cada una de las

partículas se puede distinguir que poseen irregularidades en su superficie por lo que su grosor no es homogéneo.

En la parte B), para la muestra N-G-A, se observan partículas laminares similares a la de las muestras elaboradas con HCl. Su tamaño aproximado es de 74 nm de largo y de forma laminar homogénea. Esto indica que mediante la síntesis de materiales de bismuto usando HNO_3 también se puede elaborar partículas delgadas con forma irregular.

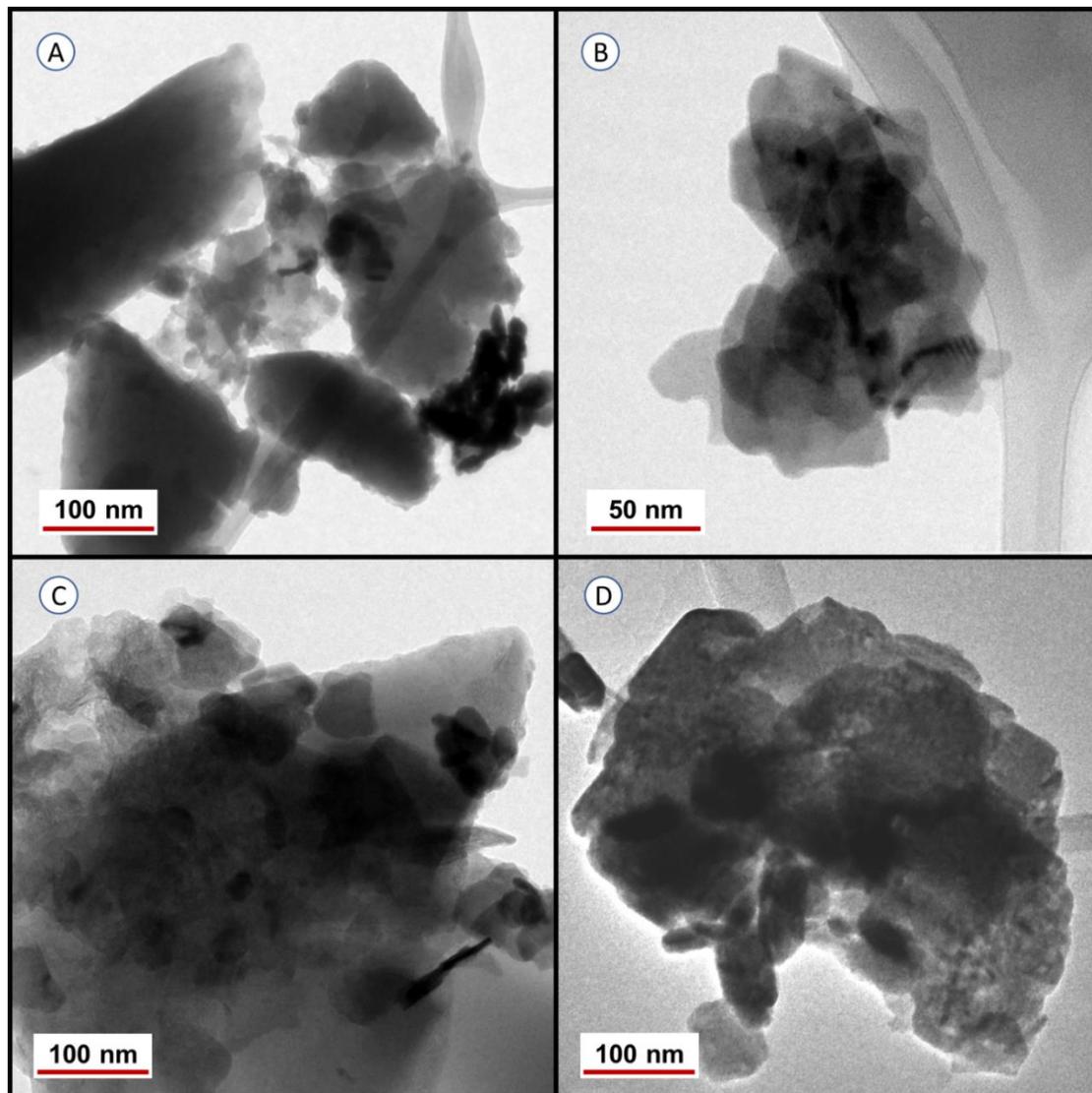


Figura 25. Micrografías de TEM adquiridas en campo claro de las muestras A) N-R-A, B) N-R-H, C) N-G-A y D) N-G-H.

5.1.4.- Caracterización por espectroscopía de Infrarrojo FT-IR

5.1.4.1.- Análisis químico de las muestras elaboradas con HCl

Las propiedades químicas de los materiales CI-R-A, CI-G-A, CI-R-H y CI-G-H fueron evaluadas empleando espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) en el intervalo de número de onda de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} (Figura 26).

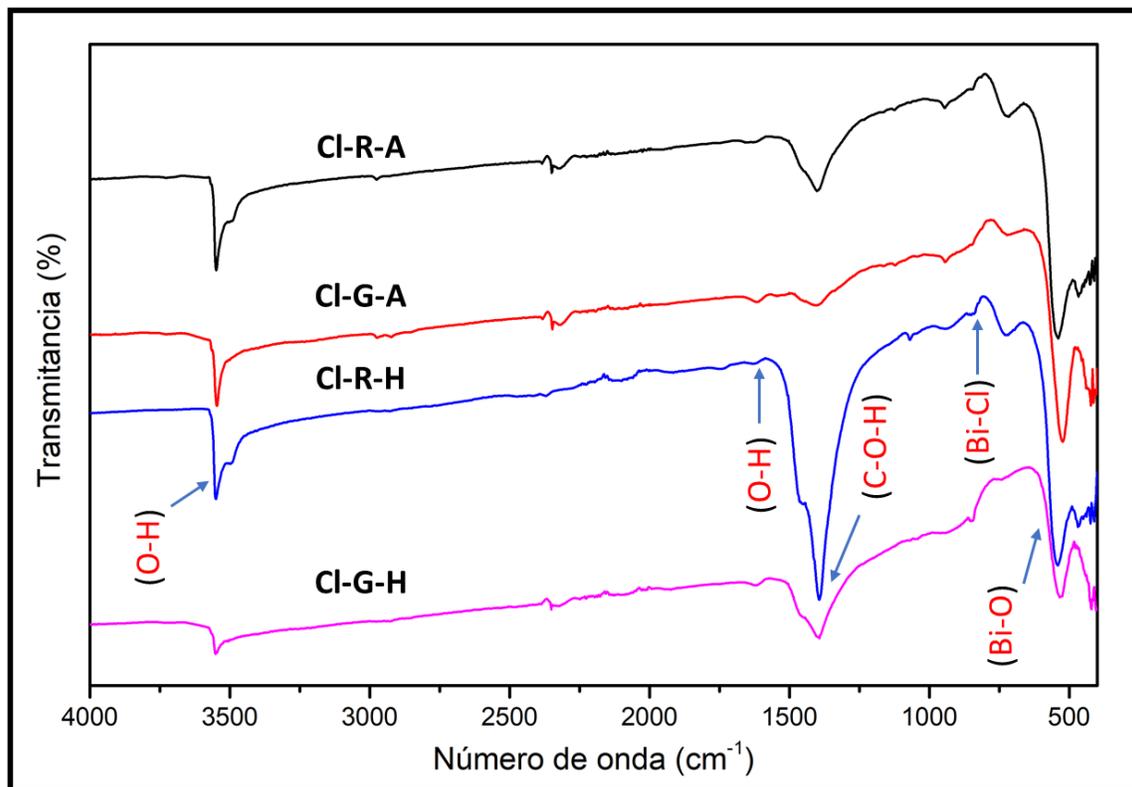


Figura 26. Espectros FT-IR de las muestras CI-R-A, CI-G-A, CI-R-H y CI-G-H.

En la Figura 26, las bandas de absorción observadas en 3565 cm^{-1} , pertenecen a interacciones con el enlace químico O-H [88], esto confirma la presencia de grupos hidroxilo en este compuesto. Típicamente la banda observada en 1610 cm^{-1} es atribuida a la presencia de humedad, sin embargo, los oxiclорuros de bismuto son altamente hidrofóbicos [89] por tal es posible que la presencia de esta banda se deba a la fase daubreita de grupos H-O por medio del tratamiento ácido y la adición de NH_4OH , este argumento también puede sustentarse debido al hecho de que la forma de la banda no tiene el característico perfil curvo o alargado que permitiría asociarlo con humedad [88]. Además, es importante considerar que las muestras fueron secadas antes de realizar las mediciones.

Aproximadamente en 1402 cm^{-1} es posible observar la vibración de tensión de tipo C-O-H dada por los grupos O-H con carbono residual del exterior. Mientras que en 530 cm^{-1} se pueden observar las interacciones que corresponden a enlaces de tipo Bi-O, dicha banda es un indicativo de que existe cierta parte oxidada en las partículas [90]. Por último, en la región 1123 cm^{-1} se observa la interacción típica del enlace Bi-Cl, el cual se presenta con baja intensidad, debido a que los iones cloro no está unido por enlaces iónicos, si no por fuerzas de Van Der Waals.

5.1.4.2.- Análisis químico de las muestras elaboradas con HNO_3

Para dilucidar las propiedades químicas de los materiales N-R-A, N-G-A, N-R-H y N-G-H se realizó un análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) de 400 cm^{-1} hasta los 4000 cm^{-1} (Figura 27 y 28).

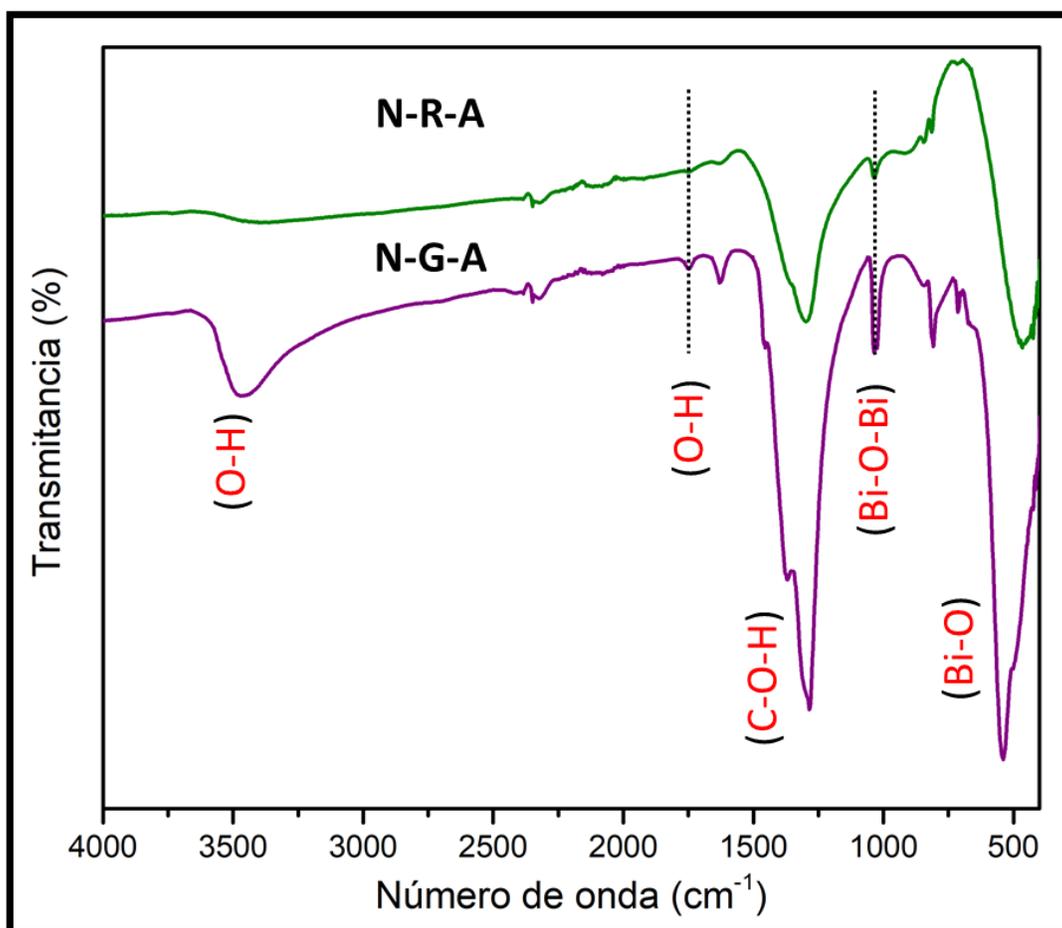


Figura 27. Espectro FT-IR de las muestras N-R-A y N-G-A.

En la Figura 27 se muestran los espectros de las muestras N-R-A y N-G-A. Ambos espectros muestran interacciones similares dado que lo único que cambia

en su síntesis es la forma en la que se añade NH_4OH . En la región en 3460 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} se presentan interacciones de enlace de tipo O-H que indican la presencia de grupos hidroxilo debido a la presencia de humedad y agua en el material. A diferencia de las muestras sintetizadas con HCl, estas preservan un poco más de agua dado que el pico que se observa en 3460 cm^{-1} es de forma curva y alargada. En la región en 1402 cm^{-1} se encuentra la vibración de tipo C-O-H que se debe a residuo externo.

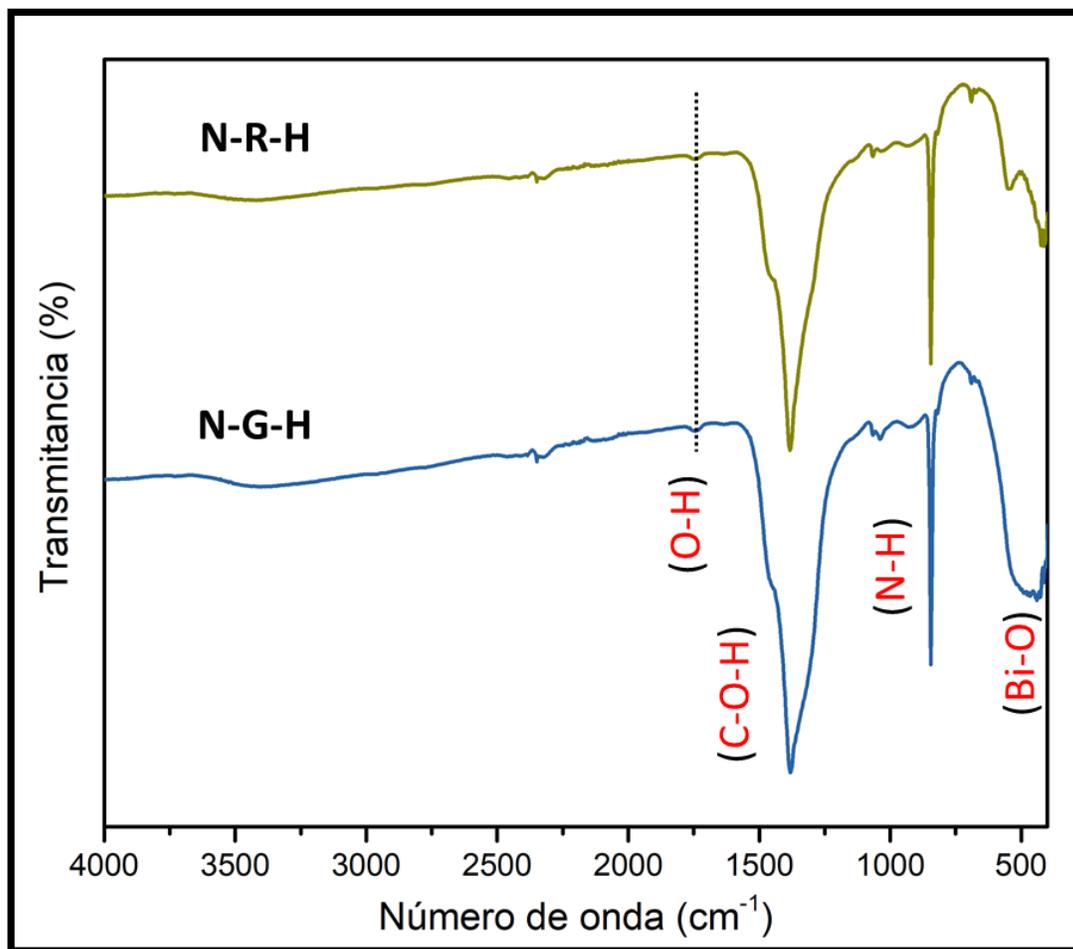


Figura 28. Espectro FT-IR de las muestras N-R-H y N-G-H.

En la Figura 28 se muestran los espectros FT-IR de las muestras N-R-H y N-G-H. Al igual que los espectros anteriores se presentan bandas de absorción en las regiones 551 cm^{-1} que corresponden a vibraciones de tipo Bi-O [90], en 820 cm^{-1} la banda indica una alta densidad de vibraciones antisimétricas de un enlace amina que envuelve a las partículas sintetizadas en estos dos métodos. A 1379 cm^{-1} se debe a la vibración entre C-O-H que corresponde a residuo exterior. Y en 1739 cm^{-1} se marcan picos de absorción debido a la vibración de grupos O-H [88].

5.1.5.- Caracterización por espectroscopía Raman

Como información complementaria del análisis químico por FT-IR, se realizó el análisis por espectroscopía Raman en un rango desde 100 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} para todas las muestras.

5.1.5.1.- Muestras elaboradas con HCl

En la Figura 29, se grafican los espectros resultantes para las muestras Cl-R-A, Cl-G-A, Cl-R-H y Cl-G-H. Las bandas bien definidas permiten una buena discriminación de sus respectivos modos vibracionales. Para todas las muestras se observan bandas en la misma posición, aunque algunas difieren en su intensidad. La banda más intensa en 149.1 cm^{-1} corresponde a una vibración de tensión de tipo (Bi-Cl) y denominado también modo A_{1g} [91]. En 200 cm^{-1} se observa una banda que puede ser atribuida la vibración de tensión de tipo (Bi-Cl), denominado modo vibracional E_g externo [92]. Las bandas en 400 cm^{-1} son producidas al movimiento vibracional de átomos de oxígeno [93]. La banda en 3544.9 cm^{-1} pertenece a una banda de modo vibracional de tensión de tipo (O-H) que confirma la presencia de grupos OH [94]. Las bandas que se encuentran cerca de 1460 cm^{-1} y de 2900 cm^{-1} se deben a impurezas y/o contaminación proveniente del entorno.

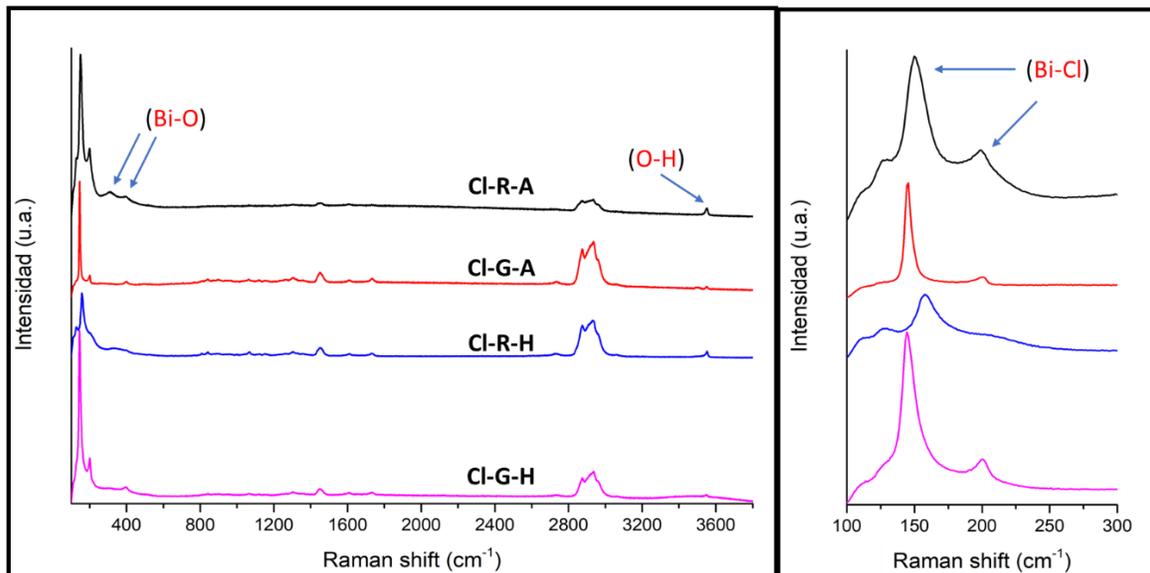


Figura 29. Espectros Raman de las muestras Cl-R-A, Cl-G-A, Cl-R-H y Cl-G-H. Izquierda: vista general. Derecha: acercamiento de la región $100\text{--}300\text{ cm}^{-1}$.

5.1.5.2.- Muestras elaboradas con HNO_3

Como se puede observar en la Figura 30, se grafican todos los espectros Raman para las muestras N-R-A, N-G-A, N-R-H y N-G-H. Las bandas se presentan bien definidas y con posiciones similares entre las diferentes muestras. En la región de entre 100 cm^{-1} y 200 cm^{-1} se puede observar una señal que se debe a la

contribución de varias bandas. Todas estas bandas pertenecen al modo vibracional de tensión de tipo (Bi-C). De acuerdo con el tipo de muestras elaboradas con HNO_3 , se observa una banda en 1064.2 cm^{-1} que corresponde a modos vibracionales de grupos de iones NO_3^- que pueden estar sobre la superficie de las muestras [95].

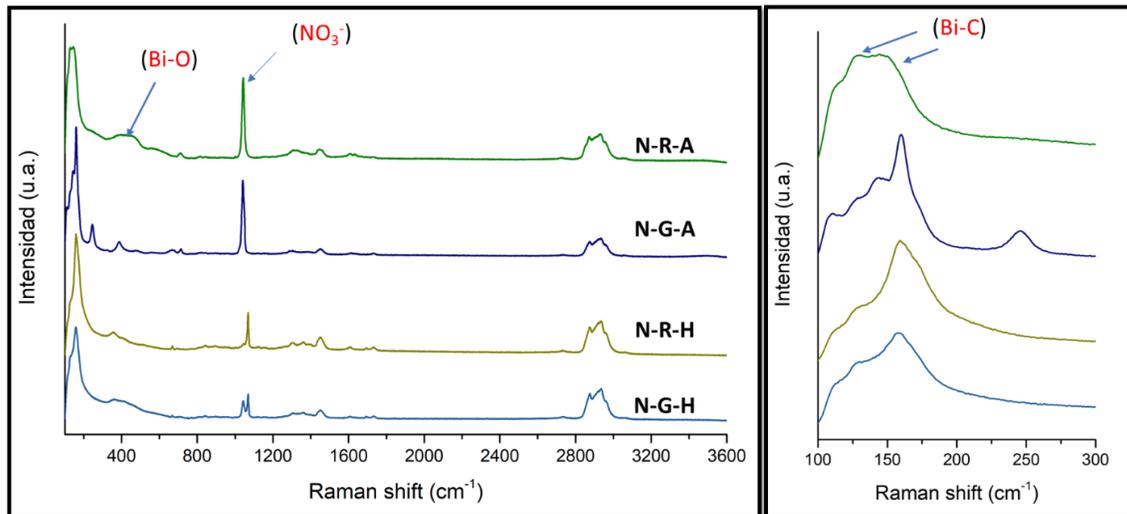


Figura 30. Espectros Raman de las muestras N-R-A, N-G-A, N-R-H y N-G-H. Izquierda: vista general. Derecha: acercamiento de la región $100\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$.

5.1.6.- Caracterización por fisisorción de nitrógeno

Las propiedades de superficiales de sorción de los materiales como el área específica fueron determinadas por el método de fisisorción de nitrógeno a 77 K (isotermas BET). En la Figura 31 y 32 se presentan únicamente las isotermas de adsorción de nitrógeno de las muestras CI-R-A y N-G-A ya que son los más representativos.

Las isotermas de adsorción para las muestras CI-R-A y N-G-A poseen comportamiento tipo III según la clasificación BET, con un perfil convexo con respecto al eje de presión relativa, el cual puede deberse a la adsorción en multicapa de moléculas de N_2 . También puede observarse que a bajas presiones la interacción entre las moléculas de N_2 y el material adsorbente es baja. Sin embargo, una vez que la monocapa de N_2 se ha formado la adsorción de moléculas externas es promovida, esta interacción puede observarse gráficamente en el perfil convexo de la curva entre $P/P_0 = 0.5$ a 1.0 . [96]. Por tal se asume que la interacción superficial de los materiales con las moléculas de N_2 son menos frecuentes que la interacción entre las mismas moléculas de N_2 [96].

Estas isotermas se caracterizan por presentar un proceso de adsorción/desorción por multicapas debido a la afinidad del adsorbato por sí mismo, esto quiere decir que cuando se cubre al material adsorbente completamente con

una monocapa de adsorbato, al mismo tiempo las moléculas del adsorbato actúan como sitio activo para que otras moléculas sean adsorbidas. Por esta razón se traduce a un recubrimiento desigual en donde parte de la adsorción es por un monocapa y las partes más externas por multicapas, además de ser acompañado de condensación capilar en mesoporos que sucede en presiones relativas en un rango desde $P/P_0=0.8$ a 1.

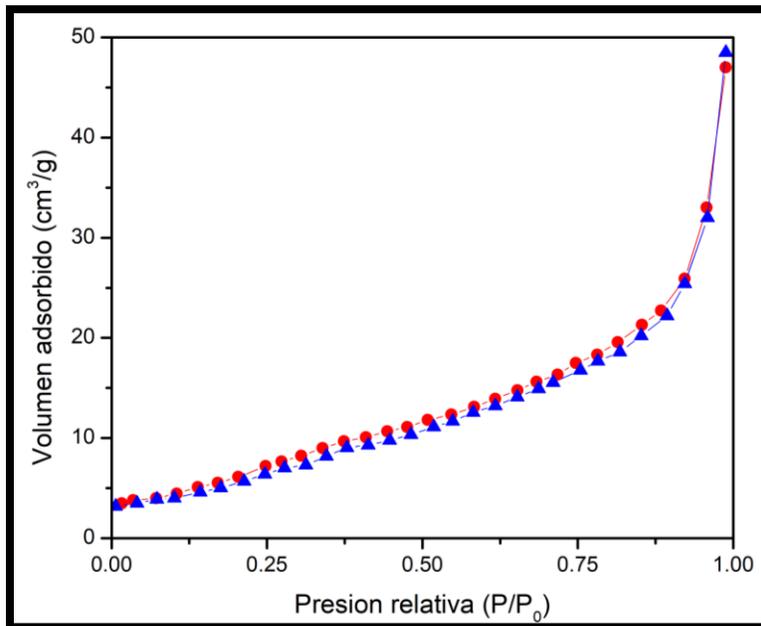


Figura 31. Grafica de adsorción de N_2 sobre CI-R-A.

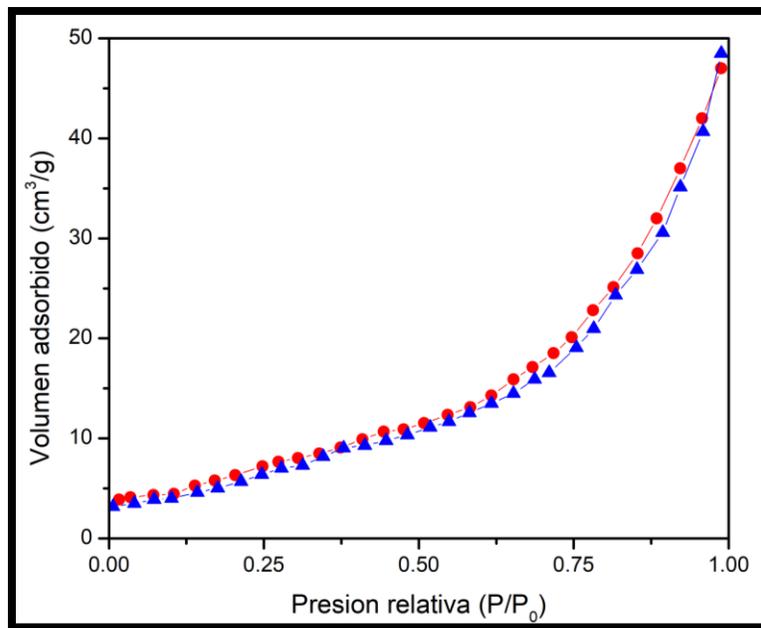


Figura 32. Grafica de adsorción de N_2 sobre N-G-A.

En la Tabla 15 se indican los valores obtenidos para el área específica y el volumen total de poros, micro y mesoporos correspondientes a cada una de las muestras.

Tabla 15. Parámetros texturales de las muestras CI-R-A y N-G-A.

Muestra	Área Específica BET (m^2g^{-1})	Vol. microporos (cm^3g^{-1})	Vol. mesoporos (cm^3g^{-1})	Vol. Total poros (cm^3g^{-1})
CI-R-A	53.55	0.009	0.012	0.015
N-G-A	32.93	0.013	0.018	0.022

5.2.- Adsorción de As(V) sobre BiOCl(OH)

5.2.1.- Determinación del punto de carga cero (PCC) y distribución de carga superficial

Se obtuvo el PCC de la muestra CI-R-A mediante una titulación potenciométrica, en la Figura 33 se puede observar el comportamiento de la carga superficial del material CI-R-A a diferentes pH. A partir de valores de pH mayores, la liberación de los iones H^+ empieza e incrementa rápidamente a partir de 5.5 hasta llegar al PCC que se encuentra en $\text{pH}=7.5$. A partir de este punto, a pH menor que el PCC, el material obtiene carga positiva debido a la protonación del grupo hidroxilo (OH_2^+). Por otro lado, a pH mayor que el PCC, la carga superficial se vuelve negativa volviéndose capaz de atraer cationes que estén presentes en solución. En investigaciones sobre materiales de BiOCl puros y BiOCl modificado con moléculas de azufre y que son utilizados para la degradación contaminantes mediante fotocatalisis, se reportan valores de PCC en $\text{pH}=2$ (en BiOCl puro [97]), 4, 4.5 y 6.4 (en BiOCl modificado con azufre) [98], respectivamente, siendo el del presente trabaja con un PZC más alto. Esto puede deberse a la presencia de grupos OH en la composición de este material.

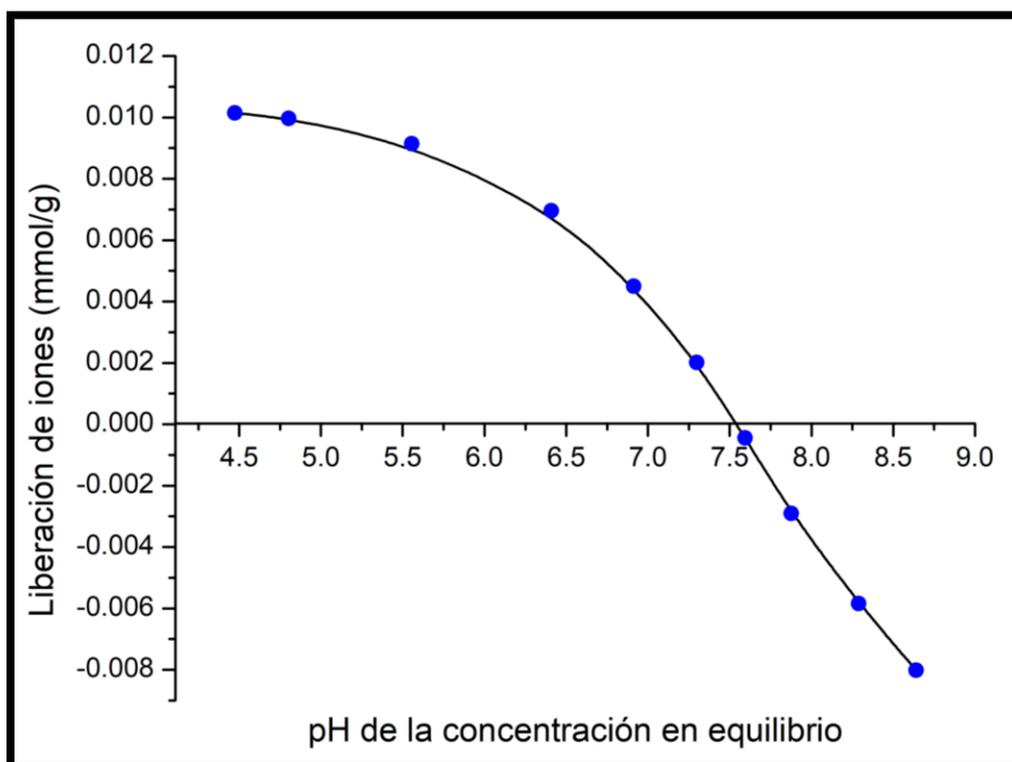


Figura 33. Distribución de carga superficial del material CI-R-A.

5.2.2.- Isotermas de adsorción de As(V)

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo por el método de adsorción en lote. Para esto el material adsorbente (CI-R-A) fue expuesto a diferentes concentraciones de As. Las capacidades de adsorción se evaluaron a $\text{pH}=7\pm 0.2$ y a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

La Figura 34 muestra los resultados del experimento de adsorción de As sobre la muestra CI-R-A, en esta figura la concentración en equilibrio se representa en el eje "X" (C_e), mientras que la capacidad de adsorción (mg de As/g material) se representa en el eje "Y". Cada punto en la gráfica representa la capacidad de adsorción obtenida a determinada concentración en equilibrio, en un rango que va de 0.5 a 2.4 mg L^{-1} . Se ajustaron estos puntos mediante la teoría de isotermas de Langmuir y Freundlich detalladas en la sección 1.6.4.1 y 1.6.4.2. El ajuste de isotermas de Langmuir es representado por la línea roja y Freundlich es representado por la línea azul.

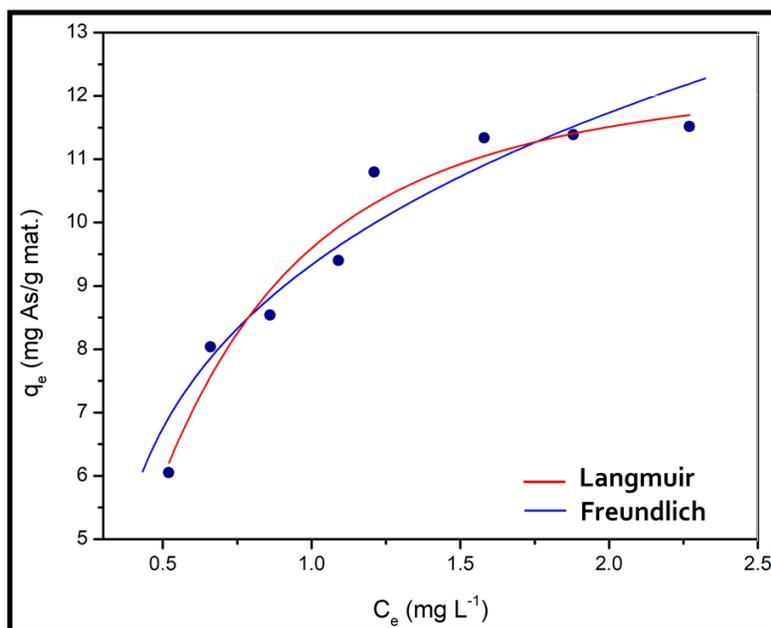


Figura 34. Isothermas de adsorción de As(V) ajustada con las isothermas de Langmuir y Freundlich para la muestra CI-R-A a pH=7 y 25 °C.

En la Tabla 16 se muestran los diferentes valores obtenidos para los diferentes parámetros usados en modelos de isothermas analizados. En el análisis del modelo de Langmuir se obtuvo una constante $K_L = 3.34 \text{ L g}^{-1}$ y una capacidad de adsorción máxima $Q_{\max} = 12.45 \text{ mg L}^{-1}$.

En el análisis del modelo de Freundlich se obtuvo una constante $K_F = 9.9$ que describe la capacidad de adsorción y una intensidad de adsorción $n = 3.87$ indicando la intensidad de adsorción (siendo $n > 1$ como favorable).

De los dos modelos de isoterma, el ajuste por el modelo de Langmuir obtuvo un coeficiente de correlación (R^2) mayor que el del modelo de Freundlich. Esto indica que el proceso de adsorción de As(V) en el material CI-R-A se lleva a cabo sobre toda la superficie en forma de monocapa.

Tabla 16. Parámetros y constantes de los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich para el adsorbente CI-R-A.

Modelo de Isotherma	Constantes de isothermas	Unidades	Valor
Langmuir	K_L	(L mg ⁻¹)	3.34
	Q_{\max}	(mg g ⁻¹)	12.45
	R^2	-	0.94
Freundlich	K_F	(mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}	9.9
	n	-	3.87
	R^2	-	0.83

5.2.3.- Cinética de adsorción

En la Figura 35 se muestra la gráfica de la cinética de adsorción de As para la muestra CI-R-A. El tiempo de exposición del material adsorbente (en minutos) está representado en el eje "X", mientras que la razón de concentración en equilibrio entre la concentración inicial de As (adimensional) en el eje "Y". En esta grafica se observan ocho puntos de medición los cuales fueron ajustados con una función potencial (representada en línea de segmentos rojos). Este ajuste nos indica el comportamiento de adsorción de la muestra CI-R-A. Como se puede observar desde un $C_e/C_0=1$ los puntos empiezan a descender rápidamente en los primeros 15 minutos del experimento, esto quiere decir que la muestra CI-R-A adsorbió cerca del 30% de la concentración inicial. A partir de los 15 minutos la curva empieza a ser paralela al eje "X". En este punto la mayoría de los sitios activos del material comienzan a saturarse y llega al equilibrio en 2 hrs, lo cual indica el material habrá adsorbido cerca del 45% de la concentración inicial. Esta información coincide con las isotermas de adsorción realizadas en este trabajo, donde, de los 5 mg L^{-1} de As solo 2.4 mg L^{-1} fue adsorbido (el 48%) por 8 mg del material utilizando.

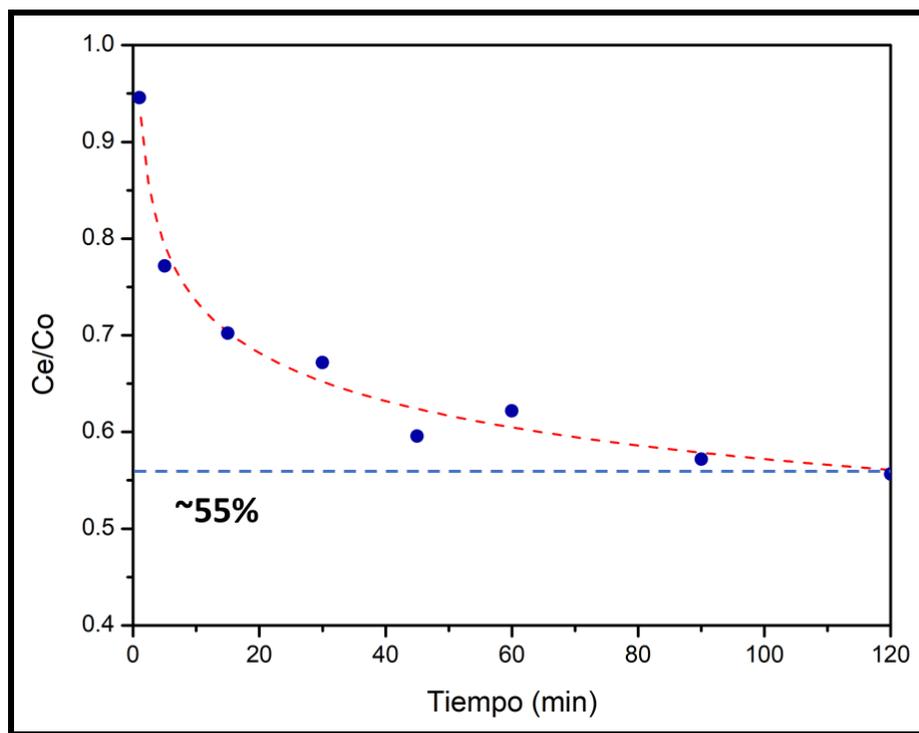


Figura 35. Cinética de adsorción de As(V) sobre 8 mg de muestra CI-R-A a una concentración inicial de 5 mg L^{-1} , pH=7 y $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.4.- Efecto del pH

El efecto del pH se analizó determinando las capacidades de adsorción de la muestra CI-R-A con pH inicial 5, 6, 7 y 9. Los resultados se muestran en la Figura 36. En esta figura se observa que la capacidad de adsorción para la muestra CI-R-A es diferente para cada una de las condiciones. Según la Figura 33, el PCC del material es cercano al pH neutro lo que indicaría que la carga superficial neta es de cero. A pH menor del PCC la capacidad de adsorción de As(V) disminuye un poco debido probablemente a una menor interacción de tipo electrostático entre el adsorbato y los grupos hidroxilo protonados como HO_2^+ , mientras que a pH neutro predomina el fenómeno de intercambio de ligandos entre grupos OH y los grupos iónicos H_2AsO_4^- el cual se ha reportado como la especie predominante [99].

Por otro lado, en pH mayor a 7 las capacidades de adsorción disminuyen a una magnitud de 8.12 mg g^{-1} en $\text{pH}=8$ y a 6.93 mg g^{-1} en $\text{pH}=9$, debido principalmente a que la superficie del material está cargada negativamente, por lo que existe repulsión entre la superficie y la especie HAsO_4^{2-} .

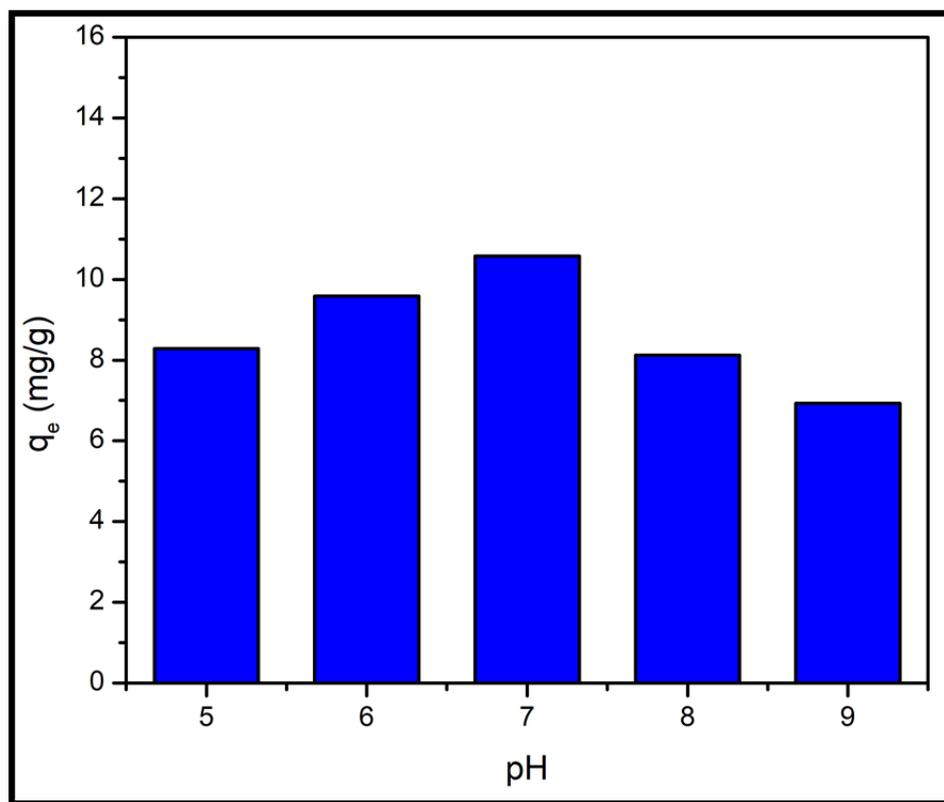


Figura 36. Efecto del pH inicial en la adsorción de As(V) sobre el material CI-R-A. Concentración inicial de As(V) 5 mg L^{-1} y $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.3 Caracterización postadsorción

Se realizó la caracterización del material CI-R-A después de haber sido expuesto a diferentes concentraciones de As(V). En la Figura 37 se muestran los espectros FT-IR por transmitancia del material CI-R-A después de ser expuesto a As en diferentes concentraciones (desde 0.5 hasta 2.5 mg L⁻¹ de As(V)). En los diferentes espectros obtenidos se observa una banda creciente en las diferentes concentraciones y que se localiza en 825 cm⁻¹, esta banda corresponde a una vibración de tensión de tipo As-O por la presencia de As(V) sobre la superficie del material [100]. Por otro lado, se observa la disminución de intensidad de la banda en 3565 cm⁻¹ previamente identificada como vibraciones de tipo O-H, que pertenecen a los grupos hidroxilo de la fase daubreita.

En la Figura 38 se muestran los espectros Raman del material CI-R-A después de ser expuesto a As en diferentes concentraciones (desde 0.5 hasta 2.5 mg L⁻¹ de As(V)). Al igual que en los espectros FT-IR se observa una banda de poca intensidad localizada en 812 cm⁻¹ que corresponde a una vibración de tipo As-O [101], esto confirma la presencia de As(V) en la superficie del material.

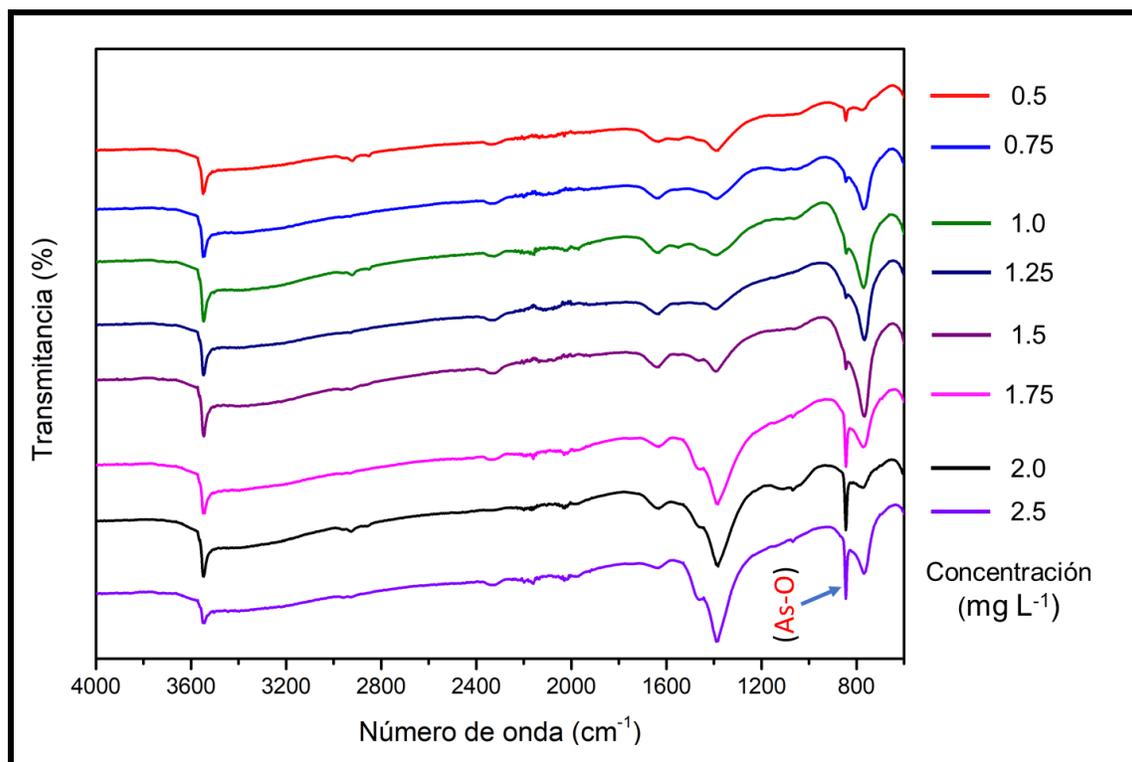


Figura 37. Espectros FT-IR de postadsorción de As(V) para el material CI-R-A.

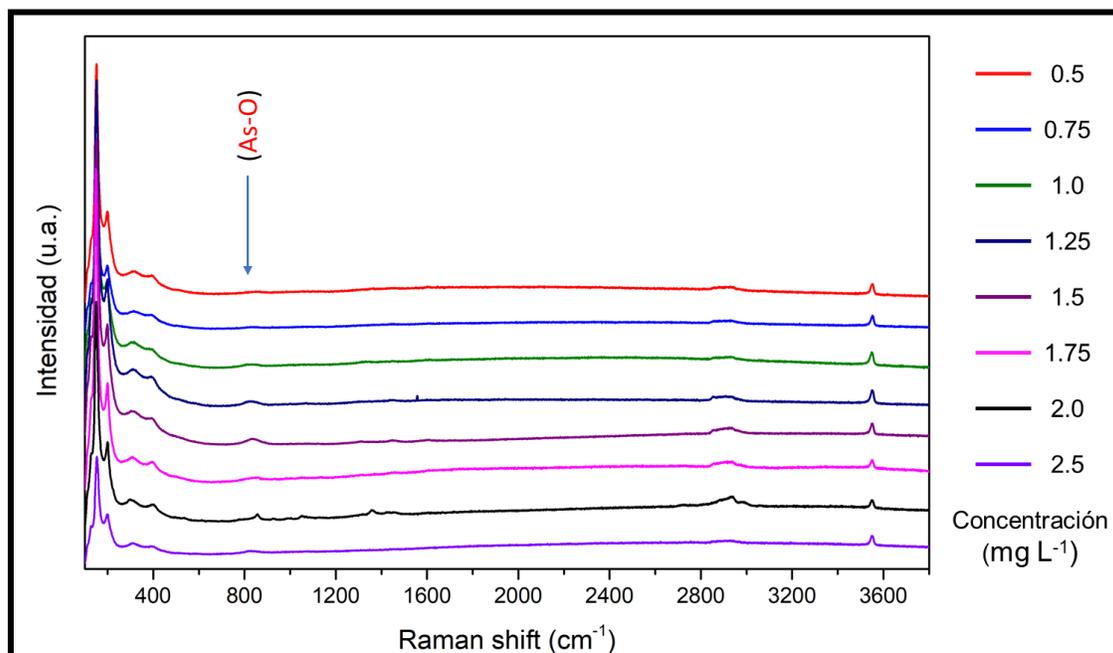


Figura 38. Espectros Raman de postadsorción de As(V) para el material CI-R-A.

5.4.- Mecanismo de adsorción de la muestra CI-R-A

Existen trabajos previos que describen a los compuestos de BiOCl como estructuras laminares, cuyos iones $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, tal como se muestra en la Figura 39, se encuentran intercalados entre dos capas de Cl^- , produciendo campos eléctricos internos estáticos que separan electrones y huecos (partículas con carga positiva) fotogenerados [102].

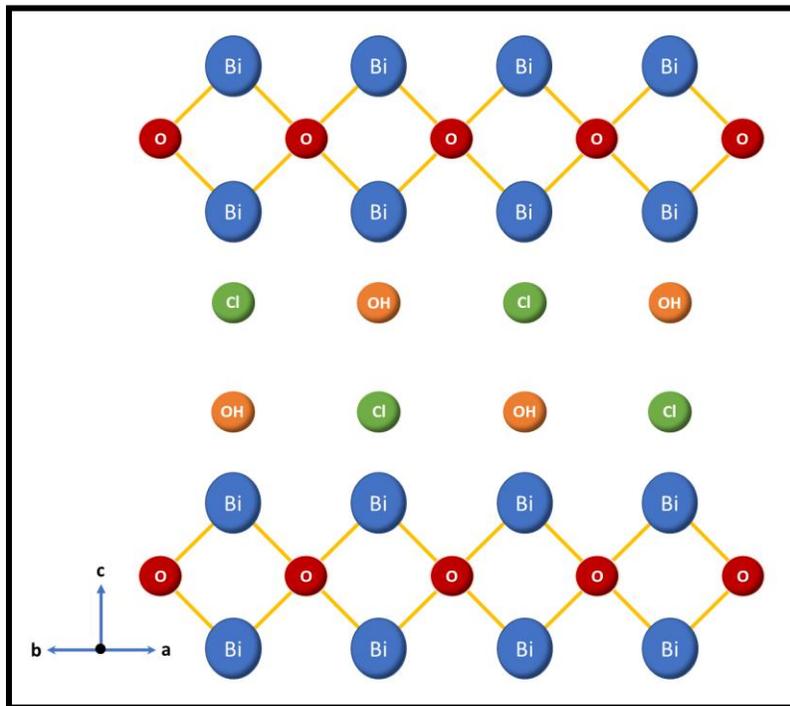


Figura 39. Estructura cristalina de la daubreita ($\text{BiOCl}_x(\text{OH})_{1-x}$).

Tal y como se demuestra por los resultados experimentales los materiales sintetizados presentan la fase daubreita (01-085-4008), con grupos OH, que resultan como consecuencia de la reacción con HCl.

En este modelo se esperaría que los grupos OH ocupen la misma posición que Cl dentro de la celda unitaria, produciendo un compuesto cuya composición es $\text{BiOCl}_x(\text{OH})_{1-x}$. Esta predicción es consistente con los resultados experimentales, pues se determinó por refinamiento Rietveld, que existe una ocupación de grupos OH del 47%, mientras que el Cl ocupa 53% de la fase con una composición de $\text{BiOCl}_{0.53}(\text{OH})_{0.47}$. Considerando que el Cl es el elemento externo al material, cerca de la mitad de los átomos de Cl serían sustituidos por grupos OH alternadamente de acuerdo con la información de la celda unitaria de la daubreita descrita en la sección 5.1.1.1.

En base a los resultados obtenidos, se propuso el modelo mostrado en la Figura 40 como mecanismo de absorción más probable tomando como modelo la muestra Cl-R-A. Para este caso se consideró una solución de NaH_2AsO_4 , en agua desionizada, en esta, la molécula de NaH_2AsO_4 , se disocia en iones Na^+ y H_2AsO_4^- los cuales quedan dispersos en la solución. Al exponer esta solución iónica al material adsorbente ($\text{BiOCl}_{0.53}(\text{OH})_{0.47}$) los iones OH son desplazados creando sitios activos, en los cuales los iones H_2AsO_4^- puede enlazarse, formando complejos monodentados o bidentados ocupando el lugar de los grupos OH, absorbiendo directamente iones de arsénico [103].

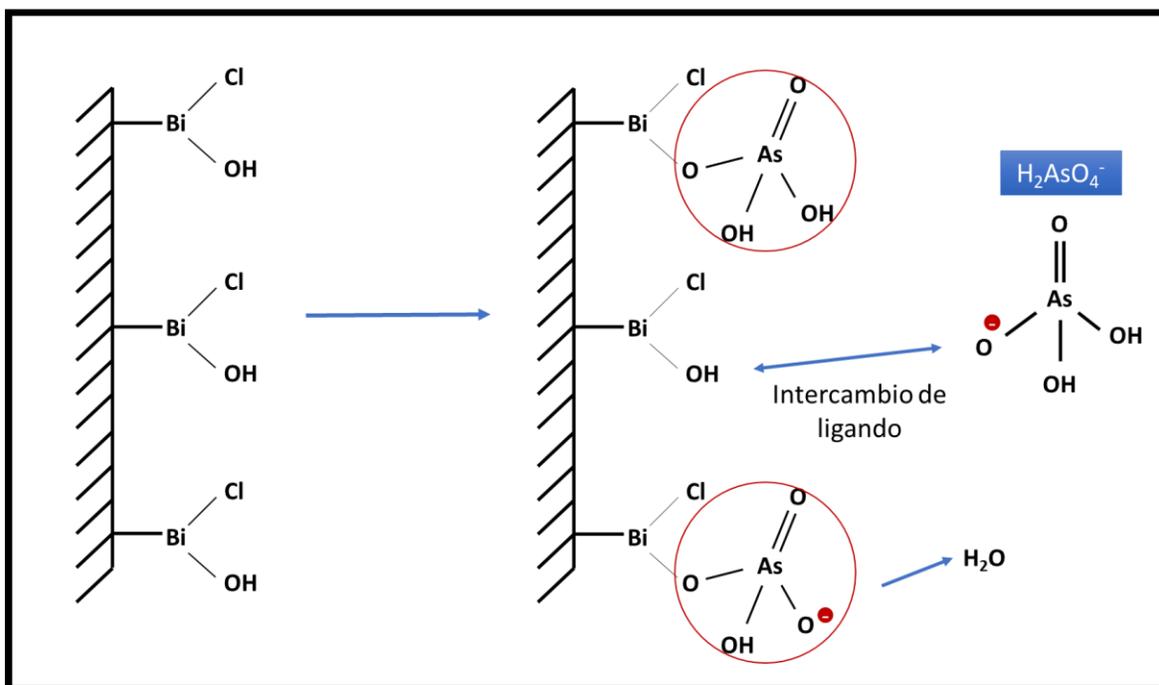


Figura 40. Mecanismo de adsorción de As(V) sobre el material Cl-R-A.

5.5.- Comparación de materiales adsorbentes

En los últimos años se han realizado investigaciones en donde se reporta el desempeño de la capacidad de adsorción de As(V) en diferentes concentraciones y simulando determinadas condiciones sobre una gran variedad de tipos de materiales adsorbentes. Las investigaciones y reportes indican que los parámetros indicadores del desempeño de adsorción son el área específica y la capacidad de adsorción del contaminante deseado dependiendo de las condiciones experimentales como la temperatura y pH. En la Tabla 17 se muestran algunos materiales estudiados con sus respectivos parámetros en relación con su desempeño como material adsorbente. Como se puede observar, existe una diversidad de materiales adsorbentes de diferente naturaleza, algunos materiales de un solo tipo y otros son producto de una combinación de diferentes materiales.

En su mayoría, se presentan materiales basados en óxidos metálicos con la característica de poseer tamaños a nanoescala. La ventaja de los nanomateriales es el área superficial que pueden obtener al ser elaborados. Este factor está directamente relacionado con la capacidad de adsorción de cada material. Se han encontrado en su mayoría materiales de óxidos de hierro, óxidos de titanio, óxidos de zirconio, óxidos de aluminio, entre otros, todos estos poseen diferente capacidad de adsorción para As(V) debido a sus diferentes características fisicoquímicas y superficiales.

El material CI-R-A estudiado en este trabajo presenta una capacidad de adsorción de As(V) de 12.45 mg L⁻¹, a una concentración en el equilibrio de 2.2 mg L⁻¹ y un área superficial de 53.55 m² g⁻¹. A pesar del área superficial obtenida en el material CI-R-A, en comparación de los materiales observados en la Tabla 17, la característica que define su capacidad de adsorción de As(V), son principalmente los grupos OH en su superficie la cual, materiales como el TiO₂, boruro de níquel o el ZrO₂ no poseen. Además, otra característica sobre los demás materiales adsorbentes es que los materiales elaborados a base de bismuto (como la daubreita, o la bismoclita) aún no se han reportado como materiales tóxicos por lo que su manejo y control en aplicaciones de remoción y descontaminación mediante adsorción puede ser altamente efectivo.

Tabla 17. Estudio comparativo de diferentes materiales adsorbentes de As(V) a T=25 °C y en diferentes concentraciones en equilibrio.

Material	pH	Área superficial (m ² g ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	Capacidad de adsorción de As(V) (mg g ⁻¹)	Referencia
Magnetita/Celulosa	-	66.7	18.5	85.3	[104]
Nanofibras α-MnO ₂	-	148.0	270	60.19	[105]
TiO ₂ cristalino	7	330.0	124.2	37.5	[106]
Grafeno oxidado	-	-	150	26.2	[56]
Nanopartículas de CuO	8	85.0	20.7	22.6	[68]
TiO ₂ amorfo	7	368.0	50	19.0	[107]
Boruro de níquel/níquel	7	-	10	17.8	[108]
Fe ₃ O ₄ -RGO-MnO ₂	-	100.2	0.15	12.22	[109]
Hidróxido de cerio	-	114.4	0.1	11.18	[110]
Mg/α-Fe ₂ O ₃	7	438	0.1	10.0	[111]
ZrO ₂	7.2	98.0	0.2	9.0	[112]
Alúmina sin modificar	-	189.1	0.45	0.84	[113]

Capítulo 6. Conclusiones.

De acuerdo con la información presentada en este trabajo, se concluye lo siguiente:

- Se determinaron las fases cristalinas presentes en los materiales elaborados en este trabajo por XRD, encontrando fases principales como la daubreita y la bismocrita en los materiales elaborados con HCl, y encontrando una fase que indica la presencia de bismuto y grupos OH y NO₃ en las muestras elaboradas con HNO₃.
- La caracterización por microscopía electrónica revela similitudes entre las muestras elaboradas con HCl ya que por SEM se observaron morfologías similares y por TEM se observaron las mismas características cristalinas de la daubreita y bismocrita, aunque por refinamiento Rietveld se observaron cambios en el porcentaje atómico de las fases y los parámetros de red.
- La caracterización por FT-IR y Raman realizada, se asume que las muestras elaboradas con HCl contienen grupos OH en su composición, confirmando la existencia de la daubreita. Para los materiales elaborados con HNO₃ se determinó la existencia de grupos OH y NH y enlaces de bismuto.
- Para los materiales elaborados con HNO₃, a pesar de la poca información sobre su fase cristalina, se pudo observar que estos materiales poseen poca cristalinidad, por lo que se requieren más estudios sobre su estructura y composición.
- Los experimentos de adsorción de As(V) sobre la muestra Cl-R-A indican que a una concentración inicial de 5 mg L⁻¹ con 8 mg de material adsorbente se puede adsorber cerca del 40% del contaminante en los primeros 30 minutos estableciéndose una capacidad de adsorción de 12.45 mg g⁻¹.
- Con la información de la adsorción de As(V) recabada, se asume que el mecanismo de adsorción de As(V) principal es debido al intercambio de ligandos entre los grupos OH del material Cl-R-A y los iones arsenato de la solución.
- El experimento de adsorción en lote realizado en este trabajo y el comportamiento basado en el efecto del pH sugieren que el desempeño óptimo de este material es a pH=7.
- Comparado con otros materiales la daubreita juega un rol importante ya que cuenta con grupos hidroxilo que funcionan como sitios activos de los materiales presentes en este trabajo y se considera que usando materiales como el bismuto son materiales potencialmente eficaces en la remoción de As, fácilmente reproducibles por el tipo de síntesis empleado y económicamente competentes a comparación de otros materiales adsorbentes.

Perspectivas.

- El material CI-R-A posee buenas características de adsorción de As(V), por lo que este trabajo se considera un buen acercamiento para que materiales de esta naturaleza puedan ser empleados en la remoción de contaminantes en agua. Sin embargo, se necesitan realizar más técnicas de caracterización para poder definir con exactitud su composición, sus propiedades superficiales y químicas.
- A pesar de solo haber sido expuesto a As(V), se espera que pueda realizarse la exposición de otros contaminantes como fluoruros, nitruros, entre otros, con tal de saber el desempeño sobre la adsorción o degradación de otros contaminantes.
- Los factores más importantes en un material adsorbente son el área superficial y su capacidad de adsorción con definido contaminante. Se espera que la forma de síntesis de este material pueda optimizarse de tal manera que el área superficial pueda ser mayor o que los grupos que actúan como sitios activos puedan obtenerse de manera controlada mejorando el desempeño del adsorbente.
- Investigaciones indican que los nanomateriales adsorbentes, dependiendo de su capacidad de adsorción, necesitan de un material soporte que pueda mejorar la capacidad de adsorción con tal de ser más específico con algún contaminante y/o mejorar su capacidad de adsorción, así como la capacidad de regenerar el propio adsorbente para su reutilización.

Referencias

- [1] P. Ravenscroft, H. Brammer, and K. Richards, *Arsenic Pollution*. 2009.
- [2] S. Bakand, A. Hayes, and F. Dechsakulthorn, "Nanoparticles: A review of particle toxicology following inhalation exposure," *Inhal. Toxicol.*, vol. 24, no. 2, pp. 125–135, 2012.
- [3] R. Cavallotti, J. Goniakowski, R. Lazzari, J. Jupille, A. Koltsov, and D. Loison, "Role of surface hydroxyl groups on zinc adsorption characteristics on α -Al₂O₃(0001) surfaces: First-principles study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 25, pp. 13578–13589, 2014.
- [4] P. C. D. Mendes, R. Costa-Amaral, J. F. Gomes, and J. L. F. Da Silva, "The influence of hydroxy groups on the adsorption of three-carbon alcohols on Ni(111), Pd(111) and Pt(111) surfaces: A density functional theory study within the D3 dispersion correction," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 16, pp. 8434–8444, 2019.
- [5] T. U. S. Public and H. Service, "WATER , POLLUTION," 1894.
- [6] S. Gilbert, "Arsenic , Introduction and History Arsenic Case Studies," *A small dose Arsen.*, pp. 1–7, 2011.
- [7] M. Bissen and F. Frimmel, "Arsenic – A Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility," *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, vol. 31, pp. 9–18, 2003.
- [8] Y. Mi *et al.*, "Fe(III) modified BiOCl ultrathin nanosheet towards high-efficient visible-light photocatalyst," *Nano Energy*, vol. 30, no. lli, pp. 109–117, 2016.
- [9] J. Lillo, "Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas Visite el GEMM Grupo de Estudios de Minería y Medioambiente (Textos y cursos on-line)," *Gemm*, p. 33, 2008.
- [10] S. E. Kesler, *Eh-pH diagrams for geochemistry*, vol. 53, no. 3. 1989.
- [11] X. P. Yan, R. Kerrich, and M. J. Hendry, "Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in porewaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 64, no. 15, pp. 2637–2648, 2000.
- [12] J. F. Ferguson and J. Gavis, "A review of the arsenic cycle in natural waters," *Water Res.*, vol. 6, no. 11, pp. 1259–1274, 1972.
- [13] J. C. Crittenden *et al.*, "Predicting GAC Performance With Rapid Small-Scale Column Tests," *J. Am. Water Works Assoc.*, vol. 83, no. 1, pp. 77–87, 1991.
- [14] V. M. Rodríguez, M. E. Jiménez-Capdeville, and M. Giordano, "The effects of arsenic exposure on the nervous system," *Toxicol. Lett.*, vol. 145, no. 1, pp. 1–18, 2003.
- [15] N. oficial M. NOM-127-SSA1, "Salud Ambiental, Agua para uso y Consumo Humano-Limites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación," 1994.

- [16] USEPA, "Chemical Assessment Summary: Arsenic (Inorganic)," *Iris*, p. 27, 1988.
- [17] EPA, "Drinking Water Standard for Arsenic," *Environmental Protection Agency*. p. 2, 2001.
- [18] M. Sancha, Ana Maria, Espinoza, Carlos, Castillo Jorge, PArdo, "Xiii Congreso De Ingenieria Sanitaria Y Ambiental Aidis," *Control y Monit. la Calid. del agua*, pp. 1–12, 1999.
- [19] A. F. Guide, "Detection , Prevention and Management of Arsenicosis in India A Field Guide Ministry of Health and Family Welfare."
- [20] M. Raessler, "The Arsenic Contamination of Drinking and Groundwaters in Bangladesh: Featuring Biogeochemical Aspects and Implications on Public Health," *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 75, no. 1, 2018.
- [21] J. K. Levin-Scherz, J. D. Patrick, F. H. Weber, and C. Garabedian, "Acute arsenic ingestion," *Ann. Emerg. Med.*, vol. 16, no. 6, pp. 702–704, 1987.
- [22] L. Benramdane, M. Accominotti, L. Fanton, D. Malicier, and J. J. Vallon, "Arsenic speciation in human organs following fatal arsenic trioxide poisoning - A case report," *Clin. Chem.*, vol. 45, no. 2, pp. 301–306, 1999.
- [23] D. P. Civantos, A. L. Rodriguez, J. M. Aguado-Borruey, and J. A. J. Narvaez, "Fulminant malignant arrhythmia and multiorgan failure in acute arsenic poisoning [12]," *Chest*, vol. 108, no. 6, pp. 1774–1775, 1995.
- [24] R. E. Fincher, "Long-Term Survival in Acute Arsenic Encephalopathy," vol. 82, pp. 549–552, 1987.
- [25] J. E. Mathieu, S. I. Tannenbaum, and E. Salas, "Influences of individual and situational characteristics on measures of training effectiveness State University of New York at Albany," *Acad. Manag. J.*, vol. 35, no. 4, pp. 828–847, 1992.
- [26] N. M. Cullen, L. R. Wolf, and D. S. Clair, "Pediatric arsenic ingestion," *Am. J. Emerg. Med.*, vol. 13, no. 4, pp. 432–435, 1995.
- [27] A. Kuruvilla, P. S. Bergeson, and A. K. Done, "Arsenic poisoning in childhood an unusual case report with special notes on therapy with penicillamine," *Clin. Toxicol.*, vol. 8, no. 5, pp. 535–540, 1975.
- [28] C. W. Armstrong, R. B. Stroube, G. B. Miller, T. Rubio, and E. A. Siudyla, "Outbreak of fatal arsenic poisoning caused by contaminated drinking water," *Arch. Environ. Health*, vol. 39, no. 4, pp. 276–279, 1984.
- [29] X. Cao, L. Q. Ma, and A. Shiralipour, "Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyperaccumulator, *Pteris vittata* L.," *Environ. Pollut.*, vol. 126, no. 2, pp. 157–167, 2003.
- [30] R. D. Tripathi *et al.*, "Arsenic hazards: strategies for tolerance and remediation by plants," *Trends Biotechnol.*, vol. 25, no. 4, pp. 158–165, 2007.

- [31] P. L. Smedley and D. G. Kinniburgh, "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters," *Appl. Geochemistry*, vol. 17, no. 5, pp. 517–568, 2002.
- [32] L. M. Del Razo, J. C. Corona, A. Albores, and M. E. Cebrifin, "Fluoride levels in well-water from a chronic arsenic marea of northern Mexico," vol. 80, no. 1993, pp. 91–94, 2000.
- [33] J. L. Rosado *et al.*, "Arsenic exposure and cognitive performance in Mexican Schoolchildren," *Environ. Health Perspect.*, vol. 115, no. 9, pp. 1371–1375, 2007.
- [34] M. Vaclavikova, G. P. Gallios, S. Hredzak, and S. Jakabsky, "Removal of arsenic from water streams: An overview of available techniques," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 10, no. 1, pp. 89–95, 2008.
- [35] M. a Jalil and F. Ahmed, "Development of An Activated Alumina Based Household Arsenic Removal Unit," *Bangladesh Univ. Eng. Technol. (BUET), Dhaka-1000, Bangladesh*, pp. 131–145, 2001.
- [36] J. G. Hering, P.-Y. Chen, and J. A. Wilkie, "Arsenic removal from drinking-water by coagulation: the role of adsorption and effects of source water composition," *Arsenic*, no. Mcl, pp. 369–381, 1997.
- [37] M. A. Hashim *et al.*, "Arsenic removal by adsorption on activated carbon in a rotating packed bed," *J. Water Process Eng.*, vol. 30, no. November 2016, pp. 0–1, 2019.
- [38] A. Ramaswami, S. Tawachsupa, and M. Isleyen, "Batch-mixed iron treatment of high arsenic waters," *Water Res.*, vol. 35, no. 18, pp. 4474–4479, 2001.
- [39] I. Rau, A. Gonzalo, and M. Valiente, "Arsenic(V) adsorption by immobilized iron mediation. Modeling of the adsorption process and influence of interfering anions," *React. Funct. Polym.*, vol. 54, no. 1–3, pp. 85–94, 2003.
- [40] S. Shevade and R. G. Ford, "Use of synthetic zeolites for arsenate removal from pollutant water," *Water Res.*, vol. 38, no. 14–15, pp. 3197–3204, 2004.
- [41] T. S. Singh and K. K. Pant, "Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 36, no. 2, pp. 139–147, 2004.
- [42] B. Han, T. Runnellsb, J. Zimbronb, and R. Wickramasinghe, "Arsenic removal from drinking water microfiltration," *Desalination*, vol. 145, pp. 293–298, 2002.
- [43] M. Kang, H. Chen, Y. Sato, T. Kamei, and Y. Magara, "Rapid and economical indicator for evaluating arsenic removal with minimum aluminum residual during coagulation process," *Water Res.*, vol. 37, no. 19, pp. 4599–4604, 2003.
- [44] M. C. Shih, "An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes," *Desalination*, vol. 172, no. 1, pp. 85–97, 2005.
- [45] P. R. Kumar, S. Chaudhari, K. C. Khilar, and S. P. Mahajan, "Removal of

- arsenic from water by electrocoagulation," *Chemosphere*, vol. 55, no. 9, pp. 1245–1252, 2004.
- [46] G. B. Gholikandi, H. R. Orumieh, and R. Riahi, "Efficient methods for arsenic removal from groundwater," *Int. J. Saf. Secur. Eng.*, vol. 1, no. 3, pp. 326–342, 2011.
- [47] M. Kang, M. Kawasaki, S. Tamada, T. Kamei, and Y. Magara, "Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes," *Desalination*, vol. 131, no. 1–3, pp. 293–298, 2000.
- [48] K. B. Vu, M. D. Kaminski, and L. Nunez, "Review of arsenic removal technologies for contaminated groundwaters," *Other Inf. PBD 2 May 2003*, p. Medium: ED; Size: 43 pages, 2003.
- [49] S. K. Sharma, D. S. Verma, L. U. Khan, S. Kumar, and S. B. Khan, *Handbook of Materials Characterization*. 2018.
- [50] A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, and H. E. Reynel-Ávila, "Adsorption processes for water treatment and purification," *Adsorpt. Process. Water Treat. Purif.*, no. July, pp. 1–256, 2017.
- [51] V. Bernal, L. Giraldo, and J. Moreno-Piraján, "Physicochemical Properties of Activated Carbon: Their Effect on the Adsorption of Pharmaceutical Compounds and Adsorbate–Adsorbent Interactions," *C*, vol. 4, no. 4, p. 62, 2018.
- [52] B. Koumanova and S. J. Allen, "Decolourisation of Water / Wastewater Using Adsorption (Review)," *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, vol. 40, pp. 175–192, 2005.
- [53] M. Arami, N. Y. Limaee, N. M. Mahmoodi, and N. S. Tabrizi, "Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 288, no. 2, pp. 371–376, 2005.
- [54] G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 9, pp. 1061–1085, 2006.
- [55] N. Ayawei, A. N. Ebelegi, and D. Wankasi, "Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms," *J. Chem.*, vol. 2017, 2017.
- [56] A. S. K. Kumar and S. J. Jiang, "Synthesis of magnetically separable and recyclable magnetic nanoparticles decorated with β -cyclodextrin functionalized graphene oxide an excellent adsorption of As(V)/(III)," *J. Mol. Liq.*, vol. 237, no. V, pp. 387–401, 2017.
- [57] G. Abrosimova and A. Aronin, "The increase of strength properties at nanocrystal formation," *Mater. Lett.*, vol. 206, no. June, pp. 64–66, 2017.
- [58] L. Z. Li, X. X. Zhong, R. Wang, and X. Q. Tu, "Structural, magnetic and electrical properties of Zr-substituted NiZnCo ferrite nanopowders," *J. Magn. Mater.*, vol. 435, pp. 58–63, 2017.
- [59] W. Tang, Q. Li, S. Gao, and J. K. Shang, "Arsenic (III,V) removal from

- aqueous solution by ultrafine α -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized from solvent thermal method,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, no. 1, pp. 131–138, 2011.
- [60] M. Habuda-Stanić and M. Nujić, “Arsenic removal by nanoparticles: a review,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, no. 11, pp. 8094–8123, 2015.
- [61] V. Tanboonchuy, N. Grisdanurak, and C. H. Liao, “Background species effect on aqueous arsenic removal by nano zero-valent iron using fractional factorial design,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 205–206, pp. 40–46, 2012.
- [62] S. I. Siddiqui and S. A. Chaudhry, “Arsenic: Toxic Effects and Remediation,” *Adv. Mater. Waste Water Treat.*, pp. 1–27, 2017.
- [63] S. Lin, D. Lu, and Z. Liu, “Removal of arsenic contaminants with magnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles,” *Chem. Eng. J.*, vol. 211–212, pp. 46–52, 2012.
- [64] F. Kolbe *et al.*, “Sorption of aqueous antimony and arsenic species onto akaganeite,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 357, no. 2, pp. 460–465, 2011.
- [65] Z. Xu, Q. Li, S. Gao, and J. K. Shang, “As(III) removal by hydrous titanium dioxide prepared from one-step hydrolysis of aqueous TiCl₄ solution,” *Water Res.*, vol. 44, no. 19, pp. 5713–5721, 2010.
- [66] Z. Wei *et al.*, “The effect of pH on the adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) at the TiO₂ anatase [101] surface,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 462, pp. 252–259, 2016.
- [67] R. Prabhakar and S. R. Samadder, “Low cost and easy synthesis of aluminium oxide nanoparticles for arsenite removal from groundwater: A complete batch study,” *J. Mol. Liq.*, vol. 250, pp. 192–201, 2018.
- [68] C. A. Martinson and K. J. Reddy, “Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) by cupric oxide nanoparticles,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 336, no. 2, pp. 406–411, 2009.
- [69] K. H. Whitmire, *Bismuth: Inorganic Chemistry*. 2004.
- [70] M. A. Gondal, X. F. Chang, and Z. H. Yamani, “UV-light induced photocatalytic decolorization of Rhodamine 6G molecules over BiOCl from aqueous solution,” *Chem. Eng. J.*, vol. 165, no. 1, pp. 250–257, 2010.
- [71] B. Pare, B. Sarwan, and S. B. Jonnalagadda, “The characteristics and photocatalytic activities of BiOCl as highly efficient photocatalyst,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1007, pp. 196–202, 2012.
- [72] D. H. Wang, G. Q. Gao, Y. W. Zhang, L. S. Zhou, A. W. Xu, and W. Chen, “Nanosheet-constructed porous BiOCl with dominant {001} facets for superior photosensitized degradation,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 24, pp. 7780–7785, 2012.
- [73] H. Deng, J. Wang, Q. Peng, X. Wang, and Y. Li, “Controlled hydrothermal synthesis of bismuth oxyhalide nanobelts and nanotubes,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 11, no. 22, pp. 6519–6524, 2005.
- [74] S. Wu *et al.*, “Synthesis and photocatalytic properties of BiOCl nanowire

- arrays,” *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 2, pp. 115–118, 2010.
- [75] J. Xiong, G. Cheng, F. Qin, R. Wang, H. Sun, and R. Chen, “Tunable BiOCl hierarchical nanostructures for high-efficient photocatalysis under visible light irradiation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 220, pp. 228–236, 2013.
- [76] J. Hu, S. Weng, Z. Zheng, Z. Pei, M. Huang, and P. Liu, “Solvents mediated-synthesis of BiOI photocatalysts with tunable morphologies and their visible-light driven photocatalytic performances in removing of arsenic from water,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 264, pp. 293–302, 2014.
- [77] X. Chang *et al.*, “BiOX (X = Cl, Br, I) photocatalysts prepared using NaBiO₃ as the Bi source: Characterization and catalytic performance,” *Catal. Commun.*, vol. 11, no. 5, pp. 460–464, 2010.
- [78] F. Spanish and M. Faraldos, “Técnicas de análisis y caracterización de Técnicas de análisis y caracterización de Materiales Marisol Faraldos,” no. September, 2014.
- [79] H. M. Rietveld, E. N. Maslen, and C. J. B. Clews, “An X-ray and neutron diffraction refinement of the structure of p-terphenyl,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 26, no. 6, pp. 693–706, 1970.
- [80] M. de Assumpção Pereira-da-Silva and F. A. Ferri, *Scanning Electron Microscopy*. Elsevier Inc., 2017.
- [81] C. Berthomieu and R. Hienerwadel, “Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy,” *Photosynth. Res.*, vol. 101, no. 2–3, pp. 157–170, 2009.
- [82] J. M. Martin Martinez, *Evaluación de superficies de carbones*. 1990.
- [83] F. Caruso, S. Mantellato, M. Palacios, and R. J. Flatt, “ICP-OES method for the characterization of cement pore solutions and their modification by polycarboxylate-based superplasticizers,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 91, pp. 52–60, 2017.
- [84] J. Zhang *et al.*, “The effect of pH on Synthesis of BiOCl and its photocatalytic oxidization performance,” *Mater. Lett.*, vol. 186, no. March 2019, pp. 353–356, 2017.
- [85] H. Y. Hao, Y. Y. Xu, P. Liu, and G. Y. Zhang, “BiOCl nanostructures with different morphologies: Tunable synthesis and visible-light-driven photocatalytic properties,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 26, no. 1, pp. 133–136, 2015.
- [86] J. Song, Q. Fan, W. Zhu, R. Wang, and Z. Dong, “Preparation of BiOCl with high specific surface area and excellent visible light photocatalytic activity,” *Mater. Lett.*, vol. 165, pp. 14–18, 2016.
- [87] J. He, J. Wang, Y. Liu, Z. A. Mirza, C. Zhao, and W. Xiao, “Microwave-assisted synthesis of BiOCl and its adsorption and photocatalytic activity,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 6, pp. 8028–8033, 2015.
- [88] A. Samanta, D. K. Chanda, P. S. Das, J. Ghosh, A. K. Mukhopadhyay, and A. Dey, “Synthesis of Nano Calcium Hydroxide in Aqueous Medium,” *J. Am.*

- Ceram. Soc.*, vol. 99, no. 3, pp. 787–795, 2016.
- [89] R. K. Mcalpine, “of Tetrachloro-Bismuth Ion,” pp. 1–4, 1923.
- [90] Z. S. Seddigi *et al.*, “Facile synthesis of light harvesting semiconductor bismuth oxychloride nano photo-catalysts for efficient removal of hazardous organic pollutants,” pp. 1–19, 2017.
- [91] Z. Cui, K. Gao, S. Ge, and W. Fa, “Solvothermal modification of BiOCl nanosheets with Bi nanoparticles using ascorbic acid as reductant and the superoxide radicals dominated photocatalytic performance Solvothermal modification of BiOCl nanosheets with Bi nanoparticles using ascorbic acid a,” 2017.
- [92] S. Kang, R. C. Pawar, Y. Pyo, V. Khare, and C. S. Lee, “Size-controlled BiOCl–RGO composites having enhanced photodegradative properties,” *J. Exp. Nanosci.*, vol. 11, no. 4, pp. 259–275, 2016.
- [93] L. Zhu, Y. Xie, X. Zheng, X. Yin, and X. Tian, “Growth of compound BiIII-VIA-VIIA crystals with special morphologies under mild conditions,” *Inorg. Chem.*, vol. 41, no. 17, pp. 4560–4566, 2002.
- [94] J. Čejka, J. Sejkora, S. Bahfenne, S. J. Palmer, J. Plášil, and R. L. Frost, “Raman spectroscopy of hydrogen-arsenate group (AsO₃OH) in solid-state compounds: Cobalt mineral phase burgessite Co₂(H₂O)₄[AsO₃OH]₂·H₂O,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 42, no. 2, pp. 214–218, 2011.
- [95] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, G. Liu, J. Hrbek, J. Dvorak, and A. Maiti, “Chemistry of NO₂ on oxide surfaces: Formation of NO₃ on TiO₂(110) and NO₂↔O vacancy interactions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 39, pp. 9597–9605, 2001.
- [96] B. Abebe, H. C. A. Murthy, and E. Amare, “Summary on Adsorption and Photocatalysis for Pollutant Remediation: Mini Review,” *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.*, vol. 08, no. 04, pp. 225–255, 2018.
- [97] T. Tatarchuk, A. Peter, B. Al-Najar, J. Vijaya, and M. Bououdina, “Photocatalysis: Activity of Nanomaterials,” *Nanotechnol. Environ. Sci.*, vol. 1–2, pp. 209–292, 2018.
- [98] V. C. Ferreira, M. C. Neves, A. R. Hillman, and O. C. Monteiro, “Novel one-pot synthesis and sensitisation of new BiOCl-Bi₂S₃ nanostructures from des medium displaying high photocatalytic activity,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 81, pp. 77329–77339, 2016.
- [99] B. Pare, V. Joshi, and S. Piplode, “Photocatalytic degradation of environmentally hazardous textile dye azure B in the presence of solar light using Nano BiOCl Photocatalytic degradation of environmentally hazardous textile dye azure B in the presence of solar light using Nano BiOCl,” no. January, 2018.
- [100] Z. Li *et al.*, “Characterization on arsenic sorption and mobility of the sediments of Chia-Nan Plain, where Blackfoot disease occurred,” *Environ. Earth Sci.*, vol. 64, no. 3, pp. 823–831, 2011.

- [101] J. Van Pevenage *et al.*, "A combined spectroscopic study on Chinese porcelain containing ruan-cai colours," *Anal. Methods*, vol. 6, no. 2, pp. 387–394, 2014.
- [102] H. Cheng, B. Huang, and Y. Dai, "Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications," *Nanoscale*, vol. 6, no. 4, pp. 2009–2026, 2014.
- [103] J. A. Arcibar-Orozco, D. B. Josue, J. C. Rios-Hurtado, and J. R. Rangel-Mendez, "Influence of iron content, surface area and charge distribution in the arsenic removal by activated carbons," *Chem. Eng. J.*, vol. 249, pp. 201–209, 2014.
- [104] K. Taleb *et al.*, "Arsenic removal by magnetite-loaded amino modified nano/microcellulose adsorbents: Effect of functionalization and media size," *Arab. J. Chem.*, 2016.
- [105] J. Luo *et al.*, "Arsenic adsorption on A-MnO₂ nanofibers and the significance of (1 0 0) facet as compared with (1 1 0)," *Chem. Eng. J.*, vol. 331, no. August 2017, pp. 492–500, 2018.
- [106] M. E. Pena, G. P. Korfiatis, M. Patel, L. Lippincott, and X. Meng, "Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide," *Water Res.*, vol. 39, no. 11, pp. 2327–2337, 2005.
- [107] G. Jegadeesan, S. R. Al-Abed, V. Sundaram, H. Choi, K. G. Scheckel, and D. D. Dionysiou, "Arsenic sorption on TiO₂ nanoparticles: Size and crystallinity effects," *Water Res.*, vol. 44, no. 3, pp. 965–973, 2010.
- [108] T. D. Çiftçi and E. Henden, "Nickel/nickel boride nanoparticles coated resin: A novel adsorbent for arsenic(III) and arsenic(V) removal," *Powder Technol.*, vol. 269, pp. 470–480, 2015.
- [109] T. M. Thi, N. T. H. Trang, and N. T. Van Anh, "Effects of Mn, Cu doping concentration to the properties of magnetic nanoparticles and arsenic adsorption capacity in wastewater," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 340, pp. 166–172, 2015.
- [110] Y. Zhang, X. Dou, B. Zhao, M. Yang, T. Takayama, and S. Kato, "Removal of arsenic by a granular Fe-Ce oxide adsorbent: Fabrication conditions and performance," *Chem. Eng. J.*, vol. 162, no. 1, pp. 164–170, 2010.
- [111] W. Tang, Y. Su, Q. Li, S. Gao, and J. K. Shang, "Mg-doping: A facile approach to impart enhanced arsenic adsorption performance and easy magnetic separation capability to α -Fe₂O₃ nanoadsorbents," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 3, pp. 830–836, 2013.
- [112] H. Cui, Y. Su, Q. Li, S. Gao, and J. K. Shang, "Exceptional arsenic (III,V) removal performance of highly porous, nanostructured ZrO₂ spheres for fixed bed reactors and the full-scale system modeling," *Water Res.*, vol. 47, no. 16, pp. 6258–6268, 2013.
- [113] P. Pillewan, S. Mukherjee, T. Roychowdhury, S. Das, A. Bansiwala, and S. Rayalu, "Removal of As(III) and As(V) from water by copper oxide

incorporated mesoporous alumina," *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 1, pp. 367–375, 2011.